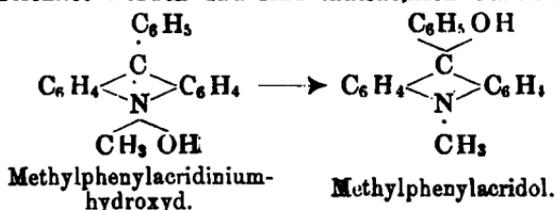


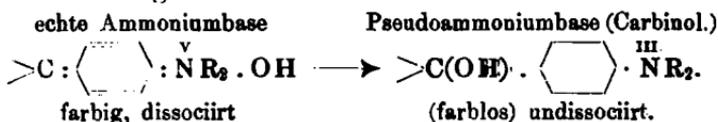
37. A. Hantzsch und G. Osswald. Ueber die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfonsäuren.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie A. Hantzsch und Kalb<sup>1)</sup> gefunden haben, werden aus den Halogenalkylaten der Acridinreihe zuerst die echten, dem Kali gleichwerthigen, sehr stark dissociirten Ammoniumbasen erhalten, welche sich aber in wässriger Lösung sehr rasch in isomere, wasserunlösliche Nichtelektrolyte umwandeln. Letztere entstehen durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff an ein Kohlenstoffatom unter Lösung einer mehrfachen oder ringförmigen Bindung; diese bisher für echte Ammoniumhydrate gehaltenen Stoffe sind als Pseudoammoniumhydrate bezeichnet worden und sind thatsächlich Carbinole:



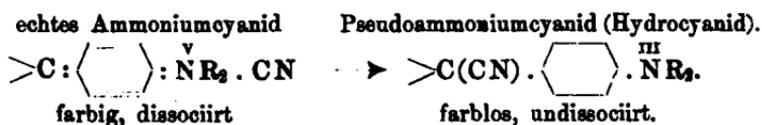
Ganz ähnliche Erscheinungen finden sich, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, bei sehr vielen Farbstoffen vom Typus chinöider Ammoniumsalze. Die aus ihnen entstehenden Basen sind primär echte, farbige Ammoniumbasen vom Dissociationsgrade des Kalis, deren Ammonium-Ion also noch die ursprüngliche chinöide Atomgruppierung besitzt; aber die meisten dieser Basen wandeln sich in derselben Weise wie die echten Acridiniumbasen bereits in Lösung mehr oder minder rasch in nicht leitende, nicht lösliche, farblose »Pseudo-Farbstoffbasen« um, welche vielfach (aber nicht immer), z. B. in der Triphenylmethanreihe, mit den bereits bekannten Carbinolen identisch sind. Aehnlich wie in der Acridinreihe die Meso-Bindung aufgehoben wird, so wird hier die chinöide Bindung in die gewöhnliche Benzolbindung verwandelt, was sich für die wichtigsten hierher gehörigen Farbstoffbasen folgendermaassen darstellen lässt:



Entsprechend der Umlagerung der Hydroxylverbindungen verhalten sich auch die Cyanverbindungen; aus den echten farbigen Ammoniumchloriden entstehen zuerst in Wasser lösliche, völlig dissociirte und etwas hydrolysirte Ammoniumcyanide, welche dem Kaliumcyanid

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3109.

durchaus entsprechen und sich langsam in indifferente, nicht leitende und nicht in Wasser lösliche Cyanide — die zum Theil bereits bekannt waren — umwandeln:

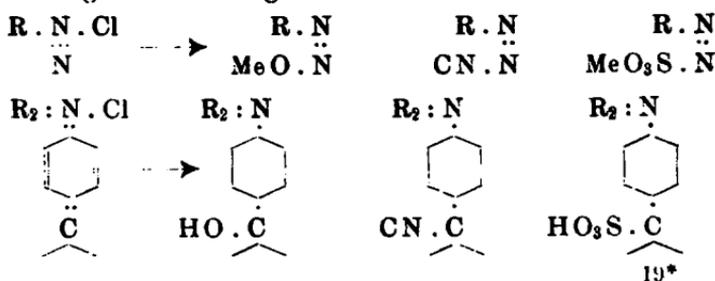


Das Cyan wandert also in demselben Sinne wie das Hydroxyl.

Endlich ist es auch gelungen, Schwefeldioxydadditionsproducte aus einigen Farbstoffen herzustellen, welche nicht farbig sind, also nicht dem chinoiden Ammoniumtypus, sondern nur dem farblosen Carbinoltypus entsprechen können und damit die den Hydroxyl- bezw. Cyan-Derivaten des Pseudotypus constitutiv entsprechenden »Pseudoammoniumsulfite« darstellen. Sie besitzen also nicht die Constitution echter chinoider Ammoniumsulfite (1), welche farbig sein müssten, sondern die von Sulfonsäuren vom Carbinoltypus (2).



Mit dem Nachweis solcher, bisher noch nicht bekannter Sulfonsäuren ist die Parallele zwischen der Umwandlung der Diazoniumsalze in die constitutiv verschiedenen, normalen oder Syn-Diazoverbindungen (Pseudodiazoniumverbindungen) und der chinoiden Ammoniumfarbsalze in die constitutiv verschiedenen Pseudoammoniumverbindungen vollständig; denn nunmehr sind nicht nur die den normalen Diazotaten und Diazocyaniden entsprechenden Carbinole und Cyanide, sondern auch die den normalen Diazosulfonaten entsprechenden Sulfonsäuren vom Carbinoltypus bekannt. So gehen also auf analoge Weise Diazoniumsalze und viele Farbstoffsalze durch Alkalien, Kaliumcyanid und secundäres Kaliumsulfit bezw. Schwefligsäureanhydrid in Pseudoverbindungen über: Die Diazoniumsalze liefern Syn-Diazotate, -Diazocyanide, -Diazosulfonate, die Farbstoffammoniumsalze liefern Carbinole bezw. Cyanide und Sulfonsäuren vom Carbinoltypus. In beiden Fällen werden die Gruppen OH, CN und SO<sub>3</sub>H(Me) nicht am Ammoniumstickstoff, sondern an dem mit dem ursprünglichen Ammoniumstickstoff direct oder indirect mehrfach gebundenen Atom (Stickstoff oder Kohlenstoff) unter Lösung einer Bindung fixirt.



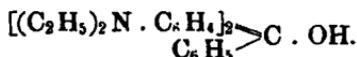
Die

## Nomenclatur

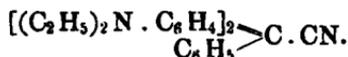
dieser letzteren Verbindungen bedarf einer Reform und einer einheitlichen Gestaltung, welche die Zusammengehörigkeit der drei nahe verwandten Hydrate, Cyanide und Sulfonsäuren auszudrücken vermag. Nun sind zwar die längst bekannten Hydrate als Carbinole gut gekennzeichnet, allein ihre Namen werden bekanntlich sehr schleppend, wie ja z. B. die dem Malachitgrün zugehörige Hydroxylverbindung Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol genannt werden muss. Ganz unzweckmässig ist es aber, die den Carbinolen entsprechenden Cyanide auch fernerhin Hydrocyanverbindungen zu nennen, also z. B. von Hydrocyanmalachitgrün zu sprechen, seitdem man erkannt hat, dass diese Cyanide den Hydrochloriden der Farbstoffbasen nicht analog constituirt sind. Endlich liegt für die Sulfonsäuren vom Carbinoltypus die Gefahr einer Verwechslung mit den isomeren, technisch wichtigen Sulfonsäuren vor, welche die Sulfogruppe im Benzolring enthalten.

Alle diese Schwierigkeiten werden unseres Erachtens am besten dadurch beseitigt, dass man die Namen dieser Verbindungen mit denen der zugehörigen Farbstoffe beginnen lässt, die Silbe Leuko — zur Bezeichnung der Farblosigkeit — anfügt und das Wort mit Hydrat (eventuell Carbinol), Cyanid bezw. Sulfonsäure enden lässt. Danach werden also beispielsweise die Derivate des Brillantgrüns folgendermaassen bezeichnet:

Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün-Leukohydrat:



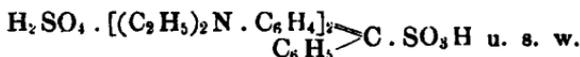
Hydrocyantetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün-Leukocyanid:



Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinolsulfonsäure = Brillantgrün-Leukosulfonsäure:



Sulfat dieser Säure = Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure:



Hierdurch wird auch die sonst recht schwierige Bezeichnung der letzteren Verbindungen, welche zugleich Sulfonsäuren und Salze sind, ebenso einfach als durchsichtig. Die sogenannte fuchsinschweflige

Säure, deren Natur wir in dieser Untersuchung ebenfalls festgestellt haben, ist danach Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure:

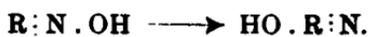


Nach dem oben charakterisirten Verhalten kann man die Farbstoffbasen gemäss den skizzirten Gesichtspunkten in zwei Klassen eintheilen:

### 1. Umlagerungsfähige Farbstoffbasen,

welche mehr oder weniger rasch aus dem Zustande des Ammoniumhydrates in den des Carbinols, der Pseudoammoniumbase, übergehen.

Hierher gehören erstens die Basen der Triphenylmethan- und Diphenylmethan-Reihe, von denen die Basen aus Krystallviolet, Pararosanilin, Brillantgrün (Bittermandelölgrün) und Auramin untersucht wurden; zweitens gewisse Azoniumfarbstoffe, nämlich die Rosindone, Rosinduline, und endlich das Flavindulin. Die Basen aller genannten Farbstoffe sind so constituirt, dass sie dem Bestreben des abdissoziirten Ammoniumhydroxyls, sich an eine andere Stelle im Molekül, nämlich an Kohlenstoff oder ein anderes Stickstoffatom, wie beim Rosindulin, festzusetzen, unter Atomverschiebung willfahren können.



Sie zeigen deshalb in wässriger Lösung eine mehr oder minder rasch bis (fast) auf Null sinkende Leitfähigkeitsabnahme.

### 2. Nichtumlagerungsfähige Farbstoffbasen.

Sie können dem Wanderungsbestreben des Hydroxyls deshalb nicht genügen, weil sie in keine isomere Form (mit anderer Stellung des Hydroxyls) umstellbar sind, und bleiben deswegen als Ammoniumhydrate von der Stärke des Kalis in wässriger Lösung bestehen, falls sie sich nicht anderweitig zersetzen.

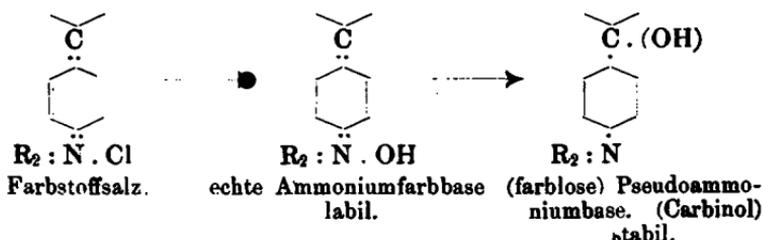
Hierher gehören die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methyleneblaus).

## I. Umlagerungsfähige Farbbasen.

### A) Umwandlung von Farbstoffbasen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe in Pseudoammoniumbasen, Leukehydrate (Carbinole).

Die aus den bekannten Farbstoffsalzen (Krystallviolet, Pararosanilin, Brillantgrün, Auramin) primär in Freiheit gesetzten Basen conserviren anfangs, wenn auch stets nur vorübergehend, diesen Typus und sind also primär sehr starke, völlig dissociirte Basen vom Charakter der gänzlich substituirten Ammoniumhydrate oder der Alkalien. Sie bestätigen, was schon Bredig fand, dass alle Ammoniumbasen gleich stark sind. Allein dieselben sind in wässriger Lösung in mehr oder

minder schneller Isomerisation zu den indifferenten, nicht leitenden und unlöslichen Pseudobasen begriffen, welche in den meisten Fällen ja auch bereits als Carbinole isolirt sind. Die Umlagerung vollzieht sich hier natürlich so, dass das vom echten Ammoniumhydrat abdissoziierte Hydroxyl sich an das in *p*-Stellung befindliche Methankohlenstoffatom festsetzt und sich hierbei die chinoide chromophore Bindung in die des gewöhnlichen, farblosen Benzolderivates verwandelt. Dementprechend wird die Umwandlung hier auch direct sichtbar, indem die farbige Basenlösung sich mehr oder minder rasch unter Abscheidung der (farblosen) Pseudobase (nahezu) entfärbt:

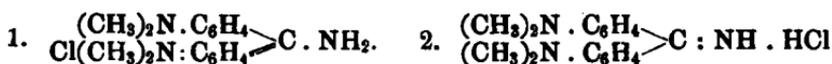


Diese Umwandlung lässt sich am sichersten und quantitativ am genauesten elektrisch verfolgen. Die Leitfähigkeit des Systems (Farbstoffammoniumsalz [Chlorid bzw. Sulfat] + Natriumhydroxyd = Natrium-Chlorid bzw. -Sulfat + echte Ammoniumbase)<sup>1)</sup> verringert sich continuirlich und sinkt, falls nicht Nebenreactionen, etwa Zersetzungen in anderem Sinne, störend auftreten, schliesslich bis auf den Kochsalz- bzw. Glaubersalz-Werth, womit also die Isomerisation der echten Ammoniumbase zur Pseudobase vollendet ist.

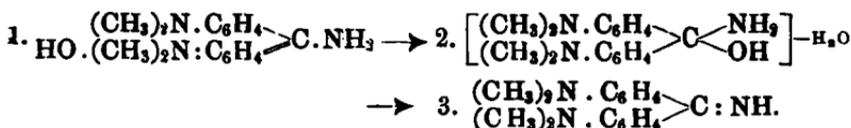
Der ideale Fall, dass anfangs die Leitfähigkeit des Gemisches den aus den vorhandenen Ionen ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{R}^+ + \text{OH}^-$ ) additiv zu berechnenden Maximalwerth zeigte, liess sich allerdings nur bei einer einzigen Farbbase, nämlich der des Krystallvioletts bei 0°, erreichen. Bei allen übrigen Farbbasen ergaben die Messungen selbst bei 0° bereits erheblich niedrigere Anfangswerthe, bei einigen sogar nahezu oder fast völlig den Werth des Chlornatriums. Das heisst: Die Isomerisation der echten Farbbase (vom Ammoniumtypus) zur Pseudobase (vom Carbinoltypus) vollzieht sich in letzterem Falle so rasch, dass die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstreichenden Zeit zum Theil oder fast vollständig in die Pseudobase verwandelt worden ist.

<sup>1)</sup> Von Hantzsch und Kalb ist bereits durch Studium der Erscheinungen bei Systemen von X-Chlorid + Natriumhydroxyd sowie X-Sulfat + Baryt nachgewiesen worden, dass der Gehalt einer solchen Lösung an Kochsalz bzw. Baryumsulfat auf die Isomerisation in derselben ohne Ein-

Umgekehrt darf man aber auch sagen, und dies ist für die Entscheidung mancher noch offener Fragen, z. B. nach der Constitution des Auramins und der Auraminsalze, wichtig: Ein allmählicher Leitfähigkeitsrückgang auf den berechneten Minimalwerth ist ein sicherer Beweis für eine intramolekulare Umlagerung, also auch für die constitutive Verschiedenheit des ursprünglichen Farbstoffsalzes und der sogenannten freien Farbstoffbase; denn Letztere ist dann eine Pseudobase, das Farbstoffsalz also von anderer (chinoïder) Constitution. Da diese Erscheinung z. B. im System (Auraminchlorhydrat und Natriumhydroxyd) auftritt, ist danach unseres Erachtens die Controverse<sup>1)</sup> über die Constitution der Auraminsalze bzw. die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln



zu Gunsten der ersteren Formel entschieden, während das freie Auramin als Pseudobase<sup>2)</sup> die Ketiminformel  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{NH}$  besitzt. Der Uebergang der echten Auraminbase in die isolirte Pseudoauraminbase ist wohl so zu formuliren:



Auch über zwei den Diphenylmethanfarbstoffen verwandte Verbindungen konnten einige Berichtigungen der bisherigen, zum Theil in die Literatur übergegangenen Angaben erfolgen: Die Chlorhydrate des Tetramethyldiamidobenzhydrols und des Tetramethyldiamidobenzophenons (Michler'schen Ketons) sind stark hydrolysirt. Schon daraus folgt, dass sie keine Salze vom quaternären, bzw. chinoïden Ammoniumtypus sein können, da Letztere ausnahmslos keine Hydrolyse zeigen. Sie sind vielmehr Salze vom Anilintypus. Damit stimmen auch ihre übrigen Eigenschaften überein.

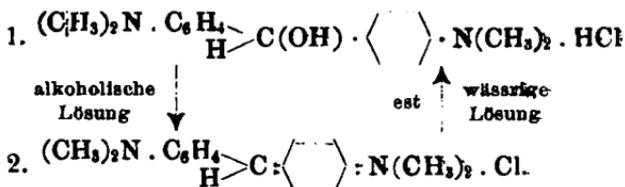
Das Tetraäthyldiamidobenzhydrol, welches nur ein Molekül Salzsäure bindet, ist nicht, wie man aus den Angaben in Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe, S. 110 schliessen könnte, an sich blau, sondern nach Nathanson<sup>3)</sup> farblos. Nur seine alkoholische Lösung ist blau; aber auch aus dieser krystallisirt es auf Zusatz von Aether und Petroläther farblos aus. Somit ist das Salz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1678. Journ. prakt. Chem. 47, 403.

<sup>2)</sup> Da das freie Auramin nicht ein Isomeres, sondern ein Anhydrid der echten Auraminammoniumbase ist, kann hier der Name Pseudoammoniumbase streng genommen nicht gebraucht werden.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1879.

an sich ein echtes Anilinsalz (Formel I). Der chinoider Typus (Formel II) wird nur in alkoholischer Lösung (partiell?) hergestellt.

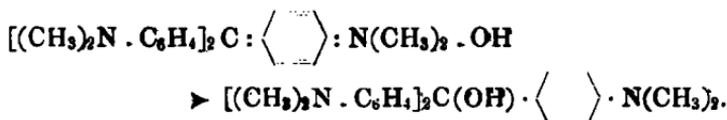


Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet ebenfalls nur Salze vom Anilintypus; es fixirt, wie bereits Fehrmann<sup>1)</sup> fand, stets zwei Moleküle Salzsäure  $\text{CO} : [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{HCl}]_2$ , verhält sich also schon darin anders als die chinoiden Farbstoffe, deren primäre und normale Salze im festen Zustande stets Monochloride sind. Das in Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe S. 111 angeführte Monochlorhydrat

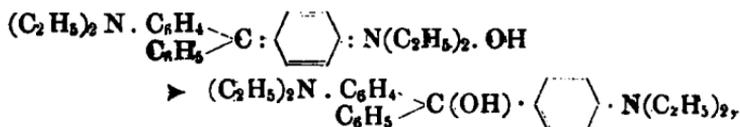


findet sich in der Fachliteratur nicht angegeben.

Von den Triphenylmethanfarbstoffen hat sich die Umwandlung der echten Ammoniumbasen in die bekannten Carbinole am besten beim Krystallviolet beobachten lassen. Seine ionisirte echte Base ist anfangs in quantitativer Menge vorhanden, also relativ beständig; sie isomerisirt sich also in gut zu verfolgender Weise zum Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol oder zum Krystallviolet-Leukohydrat:



Leichter isomerisirt sich die echte Ammoniumbase des Brillantgrüns zum Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol oder Brillantgrün-Leukohydrat,

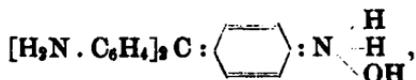


und auch wohl die des Bittermandelölgrüns zum Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, Malachitgrün-Leukohydrat, sodass sich die Umlagerung hier wie auch beim Auramin elektrisch nur noch in den letzten Phasen verfolgen lässt. Mit abnehmender Zahl der Anilinreste wächst also die Isomerisationsgeschwindigkeit der echten Ammonium-

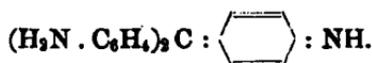
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2844.

basen zu den Pseudobasen oder — umgekehrt ausgedrückt — nimmt die Beständigkeit der echten Ammoniumbasen ab.

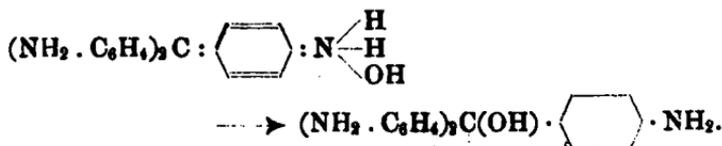
Auffallend ist das Verhalten der Pararosanilinbase. Die dem Fuchsinchlorhydrat entsprechende echte Ammoniumbase von der Constitution



sollte eigentlich aller Analogie zu Folge, da sie neben dem Hydroxyl noch Wasserstoffatome enthält, in Uebereinstimmung mit dem einfachen Ammoniumhydrat bezw. den Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl-Ammoniumhydraten sich sofort spontan anhydrisiren zu der Base vom Chinonimidtypus:



Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegentheil lässt sich die aus dem Fuchsin primär in Freiheit gesetzte echte Base in Form des obigen Ammoniumhydrates in dissociirtem Zustande ähnlich derjenigen der Krystallvioletbase nachweisen; sie geht zwar ziemlich rasch, jedoch gut verfolgbar in die bekannte Pseudorosanilinbase, das Triamidotriphenylcarbinol oder Pararosanilin-Leukohydrat über:



Die Erklärung dieser Thatsache hoffen wir später geben zu können. An dieser Stelle begnügen wir uns mit dem Hinweis, dass damit auch die bereits von Miolati<sup>1)</sup> gefundene, von uns bestätigte, ebenso auffallende Thatsache zusammenhängt, dass die Fuchsinbase nicht hydrolytisch gespalten sind, was ja nur ein anderer Ausdruck der Thatsache ist, dass die Farbstoffbase des Pararosanilins viel stärker ist, als eine echte Anilinbase. Nach unseren Messungen ist sie kaum schwächer als die Krystallvioletbase, wengleich bei ihr die Isomerisationsgeschwindigkeit zur Pseudobase grösser ist; sie dürfte also trotz ihres Gehaltes an noch nicht substituirtten Ammoniumwasserstoffatomen den quaternären Basen und damit dem Kali an Stärke kaum nachstehen.

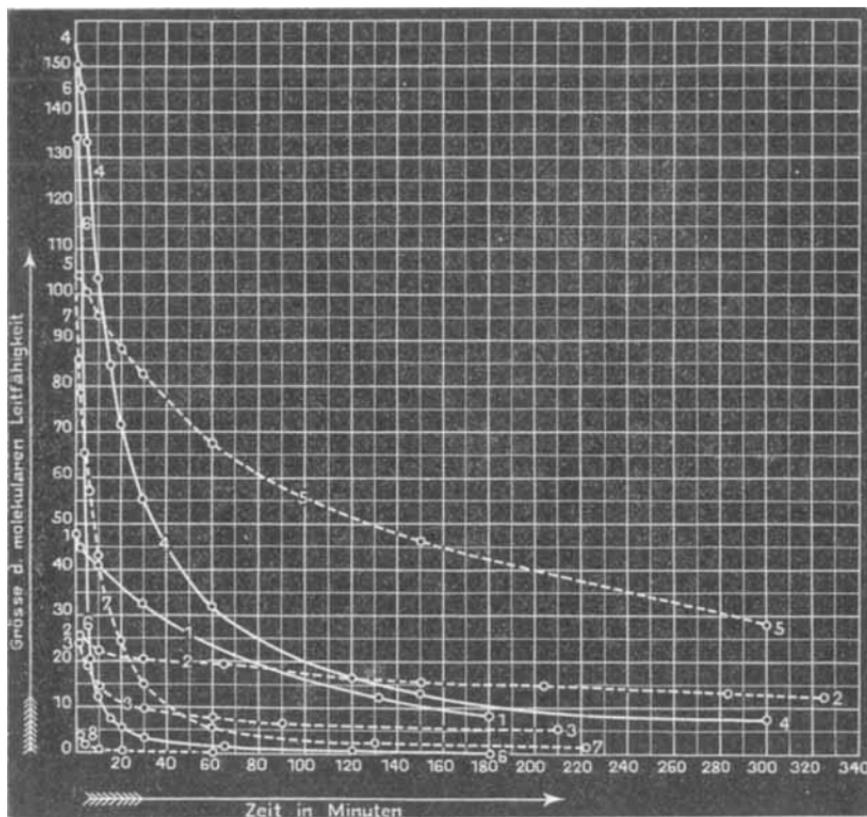
Die folgenden Curven geben in graphischer Darstellung ein übersichtliches Bild der hier nur allgemein skizzirten Verhältnisse bei Farbstoffbasen, deren experimentelle Daten im speciellen Theil folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1788 und 28, 1696.

Curven für die Isomerisation von Ammoniumfarbbasen  
zu Pseudobasen.

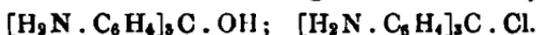
Ausgezogene Curven für  $t = 25^{\circ}$ ; punktirte Curven für  $t = 0^{\circ}$ .

- |                           |                    |                                 |                   |
|---------------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|
| 1. Curve der Auraminbase  | bei $25^{\circ}$ . | 5. Curve der Krystallvioletbase | bei $0^{\circ}$ . |
| 2. » » »                  | » $0^{\circ}$ .    | 6. » » Paraoosanilinbase        | » $25^{\circ}$ .  |
| 3. » » Brillantgrünbase   | » $0^{\circ}$ .    | 7. » » »                        | » $0^{\circ}$ .   |
| 4. » » Krystallvioletbase | » $25^{\circ}$ .   | 8. » » Flavindulinbase          | » $0^{\circ}$ .   |



Durch die obigen Thatsachen lässt sich auch die Rosenstiehl'sche Auffassung der Fuchsinfarbstoffe als Chlorwasserstoffsäureester der Carbinole auf eine neue Weise widerlegen, wenn dies in Anbetracht der die Salznatur beweisenden Versuche von Miolati (l. c.) noch für nöthig gehalten werden sollte.

Nach Rosenstiehl wären die Pseudobase des Fuchsin und das Chlorhydrat des Fuchsin selbst von gleichem Structurtypus:

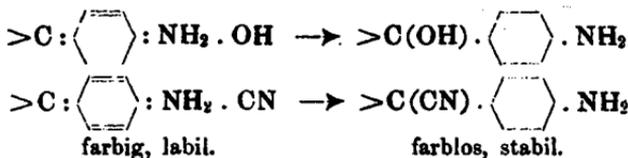


Es sollte also bei Ersatz des Chlors im Farbstoff durch Hydroxyl aus dem Fuchsin sofort das Carbinol entstehen. Dies ist aber nach unseren Versuchen nicht der Fall; denn obgleich das Chlor völlig

ionisirt ist, also auch hier augenblicklich eliminirbar ist, wird doch nicht augenblicklich das Carbinol, sondern vorher eine echte, dissociirte Ammoniumbase erzeugt. Schon daraus folgt, dass die Fuchsin-salze und die sogenannte »Fuchsinbase« (Carbinol) nicht gleichartig constituirt sein können<sup>1)</sup>. Ausserdem kann die grosse Stärke der primären Pararosanilinbase nach Rosenstiehl ebenfalls nicht erklärt werden. Sie müsste alsdann ein hydroxyliertes Anilinderivat sein; ihr alkoholisches Hydroxyl müsste abdissoziiren, also Träger der basischen Function sein, was allen Analogien widerspricht.

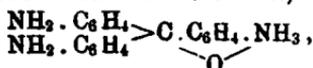
**B) Umwandlung echter Ammonium-(Farbstoff-)cyanide in Leukocyanide oder Pseudoammoniumcyanide vom Carbinoltypus.**

Pseudoammoniumcyanide der Triphenyl- und Diphenyl-Methanreihe sind schon lange bekannt und als solche erkannt worden, wie z. B. E. Fischer und Jennings<sup>2)</sup> das nach Hugo Müller<sup>3)</sup> erhaltene Product aus Kaliumcyanid und salzsaurem Pararosanilin nicht als das echte Cyanid, sondern als das constitutiv veränderte, nämlich als Nitril der Triamidotriphenylmethancarbonsäure, erwiesen. Es ist uns nun zwar ebensowenig wie Tortelli<sup>4)</sup> gelungen, die echten Ammoniumcyanide als solche rein zu isoliren, allein sie wurden wenigstens in wässriger Lösung als primäre Reactionsproducte von Natriumcyanid und Pararosanilinchlorhydrat, ebenso wie das Methylphenylacridiniumcyanid von Hantzsch und Kalb<sup>5)</sup>, mit aller Schärfe nachgewiesen: Eine solche Lösung enthält primär ein in wässriger Lösung völlig dissociirtes Salz; nämlich das dem Kaliumcyanid völlig analoge, echte, farbige Ammoniumcyanid vom Typus der Farbstoffsalze. Das Salz isomerisirt sich aber in der Lösung unter allmählicher Abscheidung des indifferenten Cyanids vom Carbinoltypus. So wandert also die Cyan-gruppe ganz wie das Hydroxyl vom Ammoniumstickstoff an den in *p*-Stellung befindlichen Kohlenstoff:



Die Pseudocyanide aus Farbstoffen oder Leukocyanide sind ganz wie die Pseudocyanide der Acridinreihe (l. c.) nur aus den echten

<sup>1)</sup> Auch die Weil'sche Formel des Carbinols,



besitzt zur Erklärung der hier behandelten Erscheinungen keinerlei Vorzüge.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2211.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. Chemie 18 6, 2.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1703.

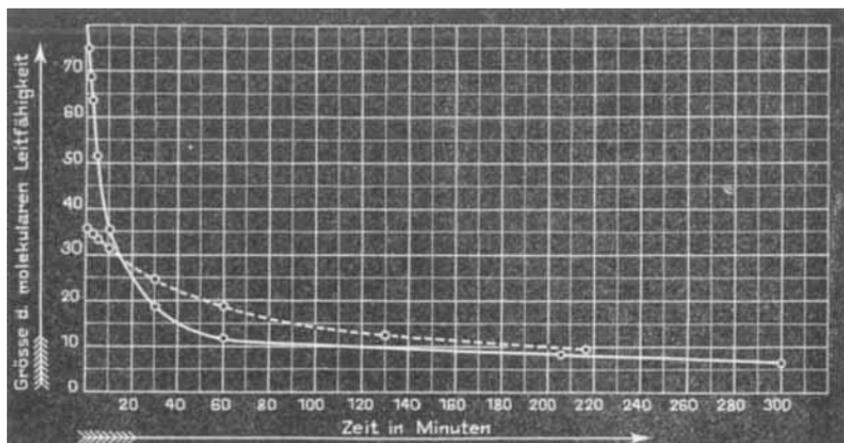
<sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 312.

Ammoniumsalzen durch Kaliumcyanid, nicht dagegen aus den Pseudobasen oder Carbinolen durch Blausäure erhältlich.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines derartigen Cyanids ist aus folgenden Curven ersichtlich.

Curven für die Isomerisation von Pararosaniliniumcyanid zu Pararosanilin-Leukocyanid.

Ausgezogene Curve für  $t = 25^{\circ}$ ; punktierte Curve für  $t = 0^{\circ}$ .

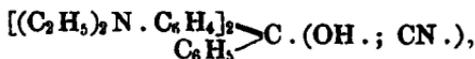


### C) Leukosulfonsäuren.

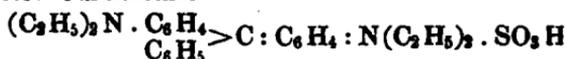
Während die Diazoniumsalze durch secundäres Kaliumsulfid in die »Pseudodiazoniumsulfite«, d. i. die Syn-Diazosulfonate verwandelt werden, lassen die Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe keine merkliche Reaction mit Kaliumsulfid erkennen. Wohl aber bilden sich die den Pseudoammoniumbasen analogen, bisher unbekanntenen Sulfonsäuren dieser Reihe durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Pseudobasen (Carbinole) und auch (in Form von Chloriden bezw. Sulfaten) auf die Chloride bezw. Sulfate der Farbstoffe selbst. So entsteht aus Brillantgrün-Leukohydrat (Brillantgrün-carbinol) die Brillantgrün-Leukosulfonsäure,



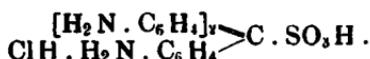
die als farblose Substanz dem Carbinol (Leukohydrat) und dem Leukocyanid,



analog constituirt sein muss, also eine Sulfosäure und kein Sulfid darstellt, da dieses, wie die echten farbigen Salze, auch farbig sein müsste. Diese Sulfidformel



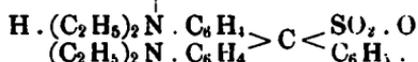
ist auch deshalb ausgeschlossen, weil auch echte Farbstoffsalze sich mit Schwefeldioxyd zu farblosen Additionsproducten vereinigen, während doch zweifachsaure Salze im festen Zustande nicht existiren. Danach ist z. B. die aus Pararosanilinchlorhydrat dargestellte Verbindung Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure:



Sie ist identisch mit der bisher nur in Lösung bekannten, sogenannten fuchsinschwefligen Säure.

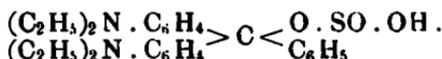
Durch Säuren und auch durch Erwärmen mit Alkalien wird die Sulfogruppe leicht wieder als Schwefeldioxyd abgespalten. Diese lockere Bindung der Sulfonsäuregruppe ist indessen nicht mehr oder nicht weniger auffallend, als die leichte Abspaltung des Hydroxyls aus den Carbinolen unter Rückbildung der Farbstoffsalze oder die leichte Abspaltung von Schwefeldioxyd aus den normalen Syn-Diazosulfonaten unter Rückbildung der Diazoniumsalze.

Diese Sulfonsäuren, welche zugleich Aniline, also Basen sind, werden natürlich höchst wahrscheinlich, ebenso wie die Amidosäuren thatsächlich, innere Salze sein, sodass z. B. die Brillantgrün-Leukosulfonsäure eigentlich die Formel



besitzen dürfte; doch sollen derartige Formeln nur ausnahmsweise benutzt werden.

Dass diese Schwefligsäure-Additionsproducte keine sauren Sulfite der Carbinole z. B. von der Formel



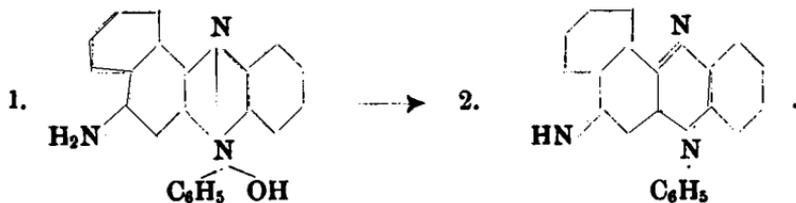
sein können, geht aus ihrer Bildung hervor, da sie hiernach saure Schwefligsäureester tertiärer Alkohole wären, die sich bekanntlich nur sehr schwierig und mit Schwefeldioxyd überhaupt nicht ätherificiren.

#### D) Pseudobasen aus Azoniumfarbstoffen.

##### 1. Rosinduline.

Rosindulinchlorhydrat ist nicht hydrolytisch gespalten, derivirt also von einer starken Base vom Azoniumtypus, entsprechend der

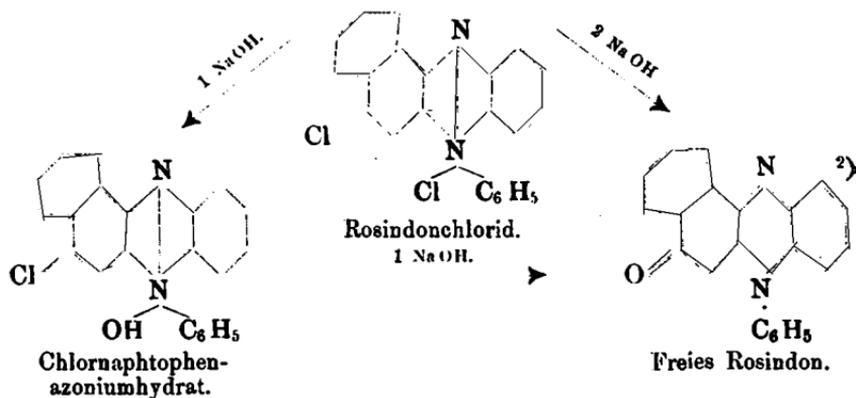
allgemein üblichen Formel. Die zu ihm gehörige echte Base (Formel 1) wandelt sich aber sehr rasch in die Pseudobase<sup>1)</sup> um (Formel 2):



Deshalb können nur noch die letzten Reste der wahren Base elektrisch erfasst werden; auch treten beim Rosindulin anscheinend durch sekundäre Zersetzungen Störungen auf. Die isolierten freien Basen des Rosindulins und Phenylrosindulins sind Nichtelektrolyte.

## 2. Rosindone.

Rosindonchlorid ist kaum oder nicht hydrolysiert, freies Rosindon ein Nichtelektrolyt, also eine Pseudobase. Das Rosindonchlorid könnte sich mit Natriumhydroxyd nach zwei Richtungen hin umlagern, je nach der Anwendung von einem oder zwei Molekülen Alkali:



Das System (Rosindonchlorid + 1 Molekül Natriumhydroxyd) zeigt anfangs starke Leitfähigkeit, sodass wahrscheinlich in der Lösung das echte Chlornaphtophenazoniumhydrat vorhanden ist. Die Leitfähigkeit sinkt zwar langsam, aber sicher nicht in Folge einer Umwandlung in Rosindon. Denn Letzteres müsste sich, da es in Wasser

<sup>1)</sup> Streng genommen, verdient sie wie das Auramin nicht den Namen Pseudoammoniumbase, da sie nicht ein Isomeres der echten Ammoniumbase ist, sondern aus Letzterer durch Anhydrisierung entsteht.

<sup>2)</sup> Die Formel vom Chinontypus ist nur wegen der Analogie mit den übrigen Farbstoffen gewählt, ohne sie damit der O. Fischer'schen Anhydridformel vorziehen zu wollen.

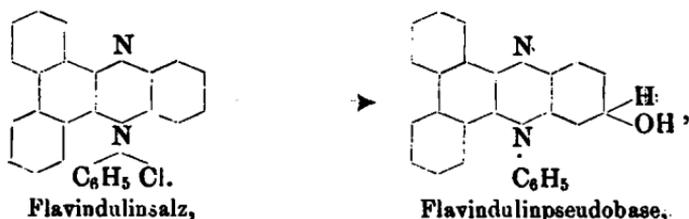
unlöslich ist, abscheiden, was nicht der Fall war. Das allmähliche Sinken der Leitfähigkeit wird vielmehr durch eine geringe Zersetzung im anderen Sinne veranlasst, zumal sich bei der Safrainbase (siehe später) ein ganz ähnliches Bild ergab.

Bei der Zersetzung des Rosindonchlorids mit zwei Molekülen Natriumhydroxyd liegen die Verhältnisse complicirter. Wahrscheinlich dürfte sich in der Lösung zunächst die chlorirte Azoniumbase mit Natron gemischt befinden, da die Lösung in den ersten Augenblicken klar ist, jedoch bald Rosindon abscheidet. Die zweite Möglichkeit wäre die, dass sich in dem Flüssigkeitsgemisch das dem Chlornaphtophenazoniumhydrat entsprechende Oxynaphtophenazoniumhydrat befindet, welches sich wegen des rapiden Leitfähigkeitsabsturzes bei 25° aber unter Ringbildung rasch anhydriren müsste. Doch ist diese Auffassung deswegen unwahrscheinlich, weil das Chloratom im Kern kaum primär und momentan herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt werden dürfte.

Zu den Pseudobasen von Azinfarbstoffen, deren echte Ammoniumbasen überhaupt nicht mehr nachweisbar sind, welche sich also enorm schnell isomerisiren, gehört das

### 3. Flavindulin.

Die Verhältnisse sind hier, im Gegensatz zur Rosindongruppe, sehr durchsichtig. Der Farbstoff selbst, das Flavindulinchlorhydrat, ist ein echtes quaternäres Ammoniumsalz und als solches nicht hydrolysiert. Das freie Flavindulin dagegen ist ein indifferentes Nicht-elektrolyt, also nicht, wie Hinsberg und Garfunkel<sup>1)</sup> annehmen, das dem Chlorhydrat zugehörige Phenylphenanthroniumhydroxyd, sondern eine Pseudoammoniumbase, die sich aus dem Ammoniumsalz mittels Natriumhydroxyd mit nicht messbarer Geschwindigkeit bildet und jedenfalls ein Carbinol darstellt. Der Sitz des Hydroxyls ist freilich deshalb nicht eindeutig, weil das Hydroxyl sich an verschiedene, nicht an eine bestimmte, vorherzusagende Stelle festsetzen könnte. Am wahrscheinlichsten ist jedoch folgende Formel,



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 266.

zumal bei der von Sachs<sup>1)</sup> aufgefundenen Condensation von Flavindulin mit Desoxybenzoïn auch die in obiger Formel durch Hydroxyl besetzte Stelle angegriffen wird, also besonders empfindlich erscheint.

Zu der Gruppe der momentan in Pseudobasen übergehenden Ammoniumhydrate gehörten auch, wie Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup> schon nachgewiesen haben, das Condensationsproduct aus Benzil und *o*-Amido-diphenylaminchlorhydrat,



was auch durch die Eigenschaften des früher als freie Azoniumbase beschriebenen Körpers und die Synthese desselben von Kehrman und Woulfson<sup>3)</sup> bestätigt wurde, sowie analoge Condensationsproducte.

## II. Nicht in Pseudobasen umwandelbare Farbstoffbasen

deriviren vom Methylenblau und von den Safraninen, deren Basen schon qualitativ durch die rein chemischen Untersuchungen von Berthsen<sup>4)</sup>, Nietzki und Otto<sup>5)</sup>, sowie Janbert<sup>6)</sup> als sehr stark erkannt worden sind. Wir können dem auf Grund quantitativer Messungen hinzufügen, dass sie trotz ihrer complicirten Zusammensetzung und ihres hohen Molekulargewichts zu der Gruppe der stärksten Basen gehören. Dies ist deshalb wichtig, weil daraus hervorgeht, dass auch die echten Farbstoffbasen, wenn sie existiren (z. B. die echte Flavindulinbase), zu der Gruppe der stärksten Basen gehören müssen.

Die Methylenblau-Ammoniumbase bleibt als solche in wässriger Lösung bei 0° stationär, wenn man von dem unvermeidlichen, durch Kohlensäureabsorption bedingten allmählichen Sinken der Leitfähigkeitswerthe absieht. Dennoch vertragen diese Lösungen weder Hitze, noch Eindunsten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. So ist nach Bernthsen selbst, welcher für die Existenz der festen Methylenblaubase eintritt, dieselbe nicht frei von Leukomethylenblau, Methylenviolett, Methylenazur und vielleicht noch anderen Zersetzungsproducten zu erhalten, womit die von uns beobachtete, sehr starke Abnahme der Leitfähigkeit eines Systems Methylenblauchlorhydrat + Natriumhydroxyd beim längeren Stehen bei 25°, sowie die relativ geringe, nur ein Drittel des Anfangswerthes betragende Leitfähigkeit einer Lösung von »fester« Methylenblaubase übereinstimmt.

1) Diese Berichte 31, 3073.

2) Diese Berichte 32, 1042.

3) Diese Berichte 21, 1592.

4) Diese Berichte 32, 597.

5) Ann. d. Chem. 230, 144.

6) Diese Berichte 28, 1578.

Unsere Beobachtungen über die Stabilitätsverhältnisse von Safraninbasen entsprechen völlig den Untersuchungen Nietzki's. Auch hier liegen echte, nicht in Pseudobasen umwandelbare Ammoniumbasen vor. Allein entsprechend den Nietzki'schen Beobachtungen, wonach sich eine Phenosafraninbasenlösung beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung zersetzt, geht die Leitfähigkeit einer solchen bei 25° langsam zurück. Das schon von Nietzki dargestellte, feste, sogen. freie Phenosafranin, welches auch wir in sehr schönen Krystallen erhielten, ist nicht nur wegen seiner Schwerlöslichkeit, sondern auch wegen seines eigenthümlichen Verhaltens in wässriger Lösung keine unveränderte Ammoniumbase; sie zeigt merkwürdigerweise die Leitfähigkeit eines Salzes.

Auf weitere Verfolgung dieser Phänomene wurde verzichtet; es genügte, festgestellt zu haben, dass Methylenblau- oder Safranin-Basen sich in wässriger Lösung nicht in Pseudobasen umwandeln, dass sie aber beim Concentriren ihrer Lösungen in anderer Weise verändert werden und die gelegentlich von uns ausgesprochenen Zweifel<sup>1)</sup> an der Existenz derartiger freier, unveränderter Ammoniumhydrate im festen Zustande auch jetzt noch aufrecht erhalten werden<sup>2)</sup>.

### Ueber die Wanderung des Ammoniumhydroxyls,

d. i. über die Bedingungen, unter denen es sich vom Ammoniumstickstoff fortbewegt, in welcher Richtung es wandert und an welchen Stellen es sich in den constitutiv veränderten Molekülen festsetzt, geben diese Untersuchungen unter Berücksichtigung der Arbeiten von A. Hantzsch und Kalb, sowie von Kehrman genügende Anhaltspunkte.

Die Tendenz zur Umlagerung wird durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich vom Ammoniumstickstoff an ein positiveres Element, namentlich an den Kohlenstoff zu begeben. Wo dies, wie z. B. bei den Tetraalkylammoniumhydraten, ganz unmöglich ist, bleiben die Ammoniumhydrate stabil auch im festen Zustande; wo dies aber möglich ist, tritt diese Umlagerung auch fast stets ein, so z. B. bei einem Theil der in dieser Arbeit behandelten Basen, unter

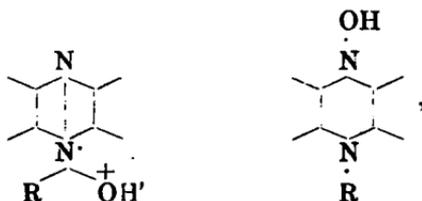
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 597.

<sup>2)</sup> Nur dies war der Sinn unserer von Kehrman (diese Berichte 32, 1045) missverstandenen Behauptung; an der Möglichkeit der Existenz wirklicher Azoniumhydrate, zumal in Lösung, haben wir niemals gezweifelt. Nur möchten wir als Berichtigung der Kehrman'schen Notiz feststellen, dass das feste hydroxylfreie Rosindulin überhaupt keine wirkliche Azoniumbase sein kann und dass festes Phenosafranin kein Ammoniumhydrat und festes Methylenblau kein unzersetzt Ammoniumhydrat ist.

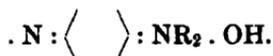
gleichzeitiger Aenderung der Bindungsverhältnisse. Hierbei wandert das Hydroxyl entweder, wie bei der Umwandlung des Chinolinmethylumhydrates in das ätherartige Oxyd des Methylchinolols, an das *o*-Kohlenstoffatom oder wenn dies, wie in der Acridinreihe, nicht möglich ist, an das *p*-Kohlenstoffatom. So vollzieht sich die Umlagerung der echten Ammoniumbasen der Triphenylmethanfarbstoffe ganz analog wie die in der Einleitung formulierte Umwandlung der Acridinammoniumbasen in Acridole, indem das Hydroxyl sich am *p*-Kohlenstoffatom unter Aenderung der Bindungsverhältnisse im Benzolring festsetzt.



Die einfachen Azoniumbasen lassen sich in gewisser Hinsicht den Acridiniumbasen vergleichen, nur dass bei ersteren das in *p*-Stellung zur Azoniumgruppe befindliche Atom nicht Kohlenstoff, sondern Stickstoff ist. Da nun aber bei analoger Verschiebung das Hydroxyl nur von einem Stickstoffatom zum anderen wandern könnte und hiermit ein Hydroxylaminderivat erzeugen würde,



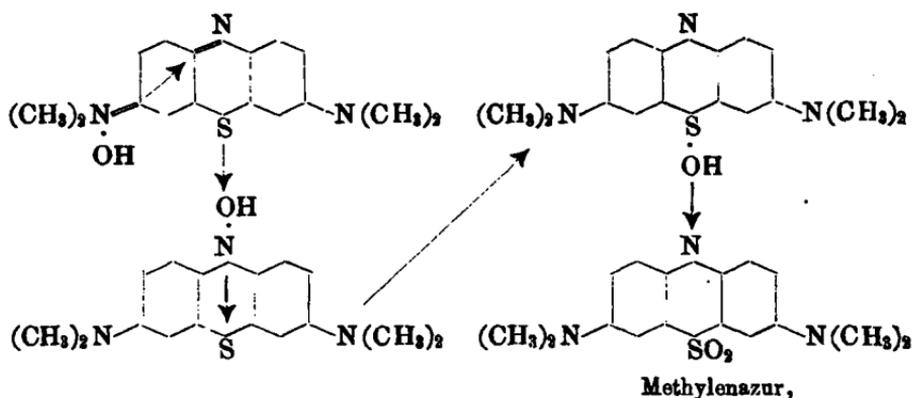
so tritt diese Umlagerung nicht ein, wenigstens nicht als stabiler Endzustand. Deshalb sind auch die Basen des Methyleneblaus und Pheno-safranins beständig, da sie eben an Stelle des Kohlenstoffatoms der Triphenylmethanbasen, welches das Hydroxyl fixirt, ein Stickstoffatom besitzen, gemäss der Gruppierung: †



Dennoch aber scheint diese Umlagerung intermediär bei solchen Azoniumbasen stattzufinden, bei denen das Hydroxyl von diesem Stickstoffatom weiter transportirt oder durch Anhydridbildung als Wasser entfernt werden kann; denn gewisse Umlagerungen werden nur dadurch verständlich, dass man ein derartiges Zwischenproduct annimmt und damit diesem Stickstoffatom die Rolle eines Zwischenträgers bei der intramolekularen Wanderung des Hydroxyls zuweist. So geht die Methyleneblaubase leicht, wie Berathsen<sup>1)</sup> fand, in ein Oxydationsproduct, nämlich Methylenazur, über, welches Sauerstoff am

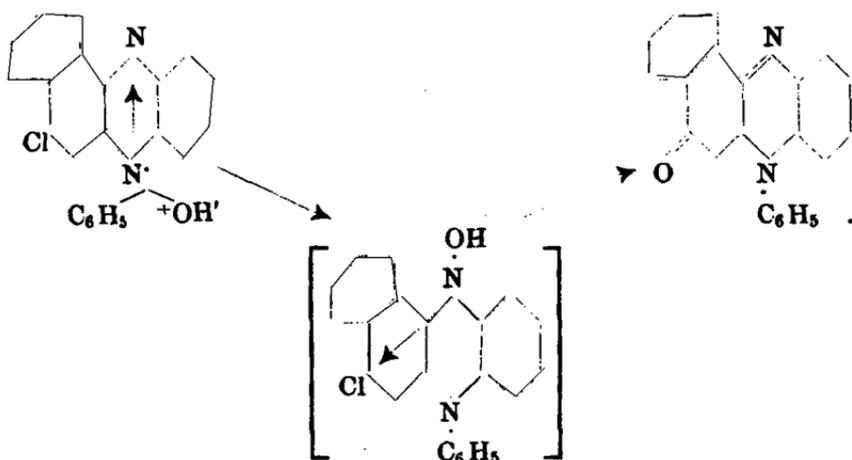
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 175.

Schwefel enthält, wahrscheinlich dadurch, dass das Ammoniumhydroxyl den durch die Pfeile angedeuteten Weg über das zweite Stickstoffatom hinweg macht,



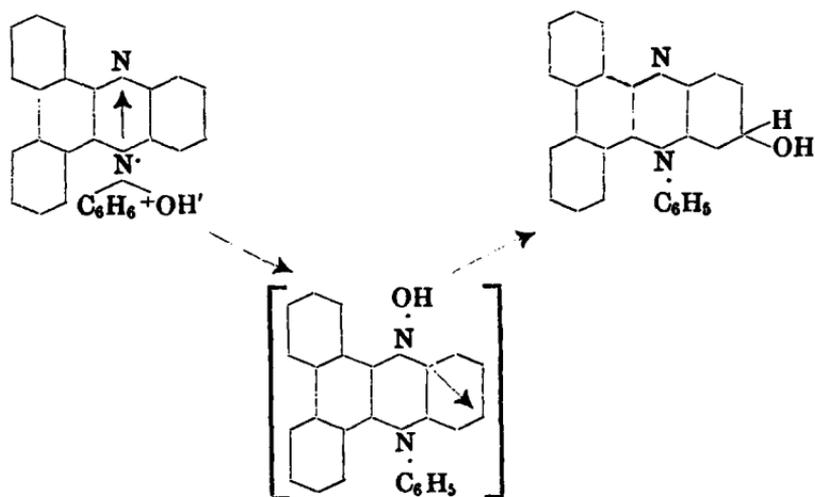
wobei sich die so erhaltene unbeständige Gruppe S.OH zur SO<sub>2</sub>-Gruppe oxydirt und dadurch Methylenazur erzeugt.

Ebenso dürfte man auch die eigenthümliche Reactionsfähigkeit des in derselben Stellung befindlichen Chloratoms mit dem Ammoniumhydroxyl in den Rosindonbasen erklären. Die intramolekulare Reaction wird sich bei Zersetzung von Rosindonchlorid mit 2 Molekülen Natron schwerlich direct, sondern vielmehr unter Mitwirkung des zu beiden reagirenden Gruppen in *p*-Stellung befindlichen Stickstoffatoms vollziehen:

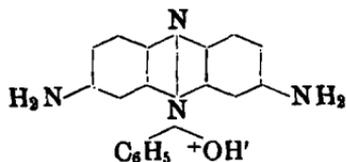


Ähnlich dürfte auch die Bildung der Pseudobase des Rosindulins verlaufen. Der Unterschied in der Formulierung liegt im Wesentlichen nur darin, dass die Rosindulinverbindungen vom Ammoniumtypus an Stelle des Chlors der Rosindonverbindung eine Amidogruppe enthalten, wodurch dann das Rosindulin als eine Pseudobase resultiert, die an Stelle des Sauerstoffs des freien Rosindons eine Imidogruppe besitzt.

Auch beim Flavindulin wird die Bildung der Pseudobase auf ähnliche Weise durch zweimalige Wanderung des Azoniumhydroxyls in die *p*-Stellung erfolgen:



Dass die dem Rosindulin ähnlich gebaute Phenosafraninammoniumbase



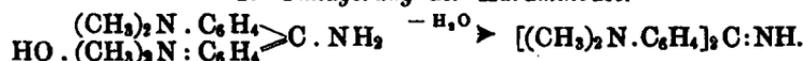
sich nicht analog umlagert, sondern als solche in wässriger Lösung erhalten bleibt, ist allerdings auffallend; vielleicht macht die Symmetrie des Phenosafraninmoleküls die relative Beständigkeit der Phenosafraninbase und die Abneigung des Azoniumhydroxyls zur Wanderung erklärlich.

## Experimentelles.

## I. Umwandlung von Diphenyl- und Triphenyl-Methanfarbstoffen in Pseudoverbindungen (-Hydrate, -Cyanide, -Sulfonsäuren).

A) Umwandlung der echten Farbbasen in Pseudoammoniumbasen (Carbinolbasen oder Leukohydrate)<sup>1)</sup>.

## 1. Umlagerung der Auraminbasen.



Das reine chlorwasserstoffsäure, in Wasser klar lösliche Salz wurde aus einer Handelsmarke durch öfteres, vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Alkohol und schliesslich durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether gewonnen, worauf es längere Zeit im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde. Seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wegen konnte die Leitfähigkeit nur in der Verdünnung  $v_{312}$  bestimmt werden. Während unreinere Präparate um mehrere Einheiten niedrigere Werthe ergaben, lieferte das gereinigte Salz die folgenden, constant bleibenden Zahlen.

Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrates.

	v	μ	
bei 25°	512	86.4	β (0° — 25°)
» 0°	512	46.2	0.0186.

Hieraus berechnet sich  $\mu_\infty$  bei 25° = 90.4  
und aus  $\beta$  (0° — 25°)  $\mu_\infty$  » 0° = 48.4,  
sowie die Wanderungsgeschwindigkeit des Auramin-kations

$$\begin{aligned} a' \text{ bei } 25^\circ &= 20.2, \\ a' \text{ bei } 0^\circ &= 10.1. \end{aligned}$$

Das System (Auraminchlorhydrat + NaOH = NaCl + Auraminbase) zu der Verdünnung  $v = 1024$  gemischt, ergab bei 25° nach Abzug des Kochsalzwerthes [118.0] die

	Leitfähigkeit der Auraminbase bei 25°.					
t:	1	2	10	30	132	180
μ <sub>1024</sub> :	47.7	45.0	41.7	32.9	12.4	8.3

<sup>1)</sup> Für einige, sich häufig wiederholende Bezeichnungen werden folgende Abkürzungen gebraucht werden. Es bedeutet:

- t = Zeit seit dem Mischen zweier Lösungen.
- v = Verdünnung in Litern pro Grammmolekulargewicht.
- λ = spezifische Leitfähigkeit.
- μ<sub>v</sub> = molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v.
- μ<sub>∞</sub> = Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit.
- α' = Wanderungsgeschwindigkeit des Kations.
- α' = » » Anions.
- β (0° — 25°) = Temperaturcoefficient.

Wie man sieht, sind möglichst rasch nach dem Mischen des Systems noch erhebliche Mengen der starken, echten Auraminbase wahrnehmbar. Die Ursache, weshalb kein höherer Anfangswerth beobachtet wurde, hängt zum Theil damit zusammen, dass fast sofort nach dem Mischen viel Auraminpseudobase ausfiel, also nur noch ein Theil der ionisirten Auraminbase in Lösung blieb. Da sich für die Ammoniumbase des Auramins aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Auraminkations und des Hydroxyls der Grenzwert  $\mu_{\infty}$  bei 25° nach einer beim Krystallviolet ausgeführten Berechnung zu rund 180 ergibt, der Anfangswerth  $\mu$  aber nur noch 47.7 betrug, so war schon vor der ersten Messung etwa drei Viertel der Gesamtmenge der Auraminbase in Pseudobase umgewandelt. Trotzdem genügen die beobachteten Verhältnisse vollständig zu dem Schluss, dass Auraminsalze und freie feste Auraminbase verschieden constituirt sein müssen, zumal da später gezeigt werden wird, dass nicht umlagerungsfähige Ammoniumsalze durch Natronhydrat stets sofort einen constanten Leitfähigkeitswerth ergeben.

Auf Null bezw. auf den Kochsalzwerth ging die Leitfähigkeit der Auraminbase auch nach längerem Stehen nicht zurück, sie nahm im Gegentheil nach mehreren Stunden wieder zu, wohl in Folge einer Abspaltung geringer Mengen Ammoniaks aus der Farbpseudobase. Aehnliche Beobachtungen wurden auch gelegentlich der hier nicht wiedergegebenen Messungen bei 0° gemacht.

Die freie »Auraminbase« ertheilte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol durch Turbiniren mit reinem, häufig erneuertem Wasser diesem eine deutlich gelbe Farbe, aber kaum ein höheres Leitvermögen. Auramin ist also als Pseudobase geradezu ein Nichtleiter. Nach zwei Tage langem Turbiniren war allerdings die Leitfähigkeit von dem Anfangswerth  $\lambda = 2.77 \cdot 10^{-6}$  auf  $\lambda = 8.03 \cdot 10^{-6}$  gestiegen, was jedoch nur eine Folge der bekannten, allmählich fortschreitenden Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ist.

## 2. Umlagerung der Brillantgrünbase.

Von den grünen Farbstoffen der Diamidotriphenylmethanreihe wurde nicht die Base des Bittermandelölgrüns, sondern die des homologen Brillantgrüns untersucht, da das Brillantgrünulfat im Vergleich zu dem Chlorhydrat des Bittermandelölgrüns besonders gut krystallisirt.

Leitfähigkeit des Brillantgrünulfats.

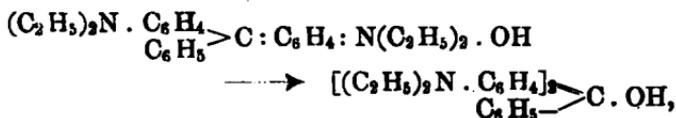
	$\nu$	$\mu$	$\beta \cdot (0^{\circ}-25^{\circ})$	$\mu_{\infty}$
bei 0°:	128	98.3		107.2 (aus $\beta$ )
» 25°:	128	173.7	0.0174	189.7.

Zur Untersuchung der Umlagerung der Brillantgrünbase bei 0° im System (Brillantgrünulfat + 2 Na OH = Brillantgrünhydrat + Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) musste vorher Natriumsulfat bei 0° gemessen werden.

Leitfähigkeit von Natriumsulfat bei 0°.

v:	32	64	128	256	512	1024.
μ:	98.5	100.3	106.7	112.0	115.7	118.8.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der echten Brillantgrünammoniumbase in das Carbinol



wurde in obigem System, also neben dem gleichzeitig gebildeten Natriumsulfat, und zwar in einer Mischung von Brillantgrünsulfat  $v_{128}$  und Natronhydrat  $v_{64}$  bestimmt, also in einer Lösung, die in Bezug auf Brillantgrünbase  $1/236$ -normal war. Die Leitfähigkeit des Natriumsulfates ( $\mu_{256} = 112.0$ ) ist in der folgenden Tabelle bereits abgezogen, sodass die  $\mu$ -Werthe ausschliesslich der noch unveränderten Ammoniumbase zukommen.

Leitfähigkeit der Brillantgrünbase bei 0°.

t:	1	2	5	10	30	60	90	210.
μ:	24.3	23.8	19.0	14.6	9.6	7.9	6.6	5.4.

Zur Beschleunigung der nunmehr sehr langsam verlaufenden Isomerisation wurde die Mischung solange auf 25° erwärmt, bis kein Rückgang der Leitfähigkeit mehr zu beobachten war. Alsdann ergab die Messung bei 0° nur noch den geringen Ueberschuss von 2.1 Einheiten, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt und wohl auf spurenweise Verunreinigung des Farbstoffes zurückzuführen ist.

Wie man sieht, isomerisirt sich die Brillantgrünbase schon bei 0° ähnlich schnell wie die des Auramins, — für die als Anfangswerth bei 0° 25.6 Einheiten beobachtet wurden —, sodass Messungen bei 25°, da sie nur eine noch grössere Umlagerungsgeschwindigkeit ergeben hätten, als zwecklos unterlassen wurden.

### 3. Umlagerung der Krystallviolettbase.

Das Krystallviolet (Hexamethylpararosanilinchlorid) selbst ist bereits von Miolati<sup>1)</sup> gemessen worden. Unsere oft wiederholten Bestimmungen ergaben jedoch stets um etwa 10 Einheiten höhere Werthe. Da unsere Präparate von verschiedenster Herkunft, sorgfältig durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt, andertheils aber auch wiederholt aus reinen Ausgangsmaterialien hergestellt waren und stets so gut wie constant bleibende Zahlen ergaben, sind unsere Messungen gewiss richtig. Die zu kleinen Zahlen Miolati's müssen, was der Autor nach einer Privatmittheilung selbst für möglich hält, auf Verwendung eines nicht reinen oder nicht trocknen Präparates zurückgeführt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1696.

werden. Unsere Präparate von Krystallviolet wurden zerrieben und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; das Krystallwasser war hierbei erst nach mehreren Wochen völlig ausgetrieben.

Leitfähigkeit von Krystallvioletochlorhydrat.

$\nu$	$\mu$ bei 25°	$\mu$ bei 0°	$\beta \cdot (0^\circ - 25^\circ)$
128	88.3	46.5	0.0189
256	92.1	47.5	0.0194
512	94.1	49.3	0.0190
1024	95.0	49.6	0.0191
			im Mittel
$\infty$	97.6	51.0 (aus $\beta$ )	0.0191

Die obigen  $\mu$ -Werthe sind die Mittel aus sieben um rund zwei Procent von einander abweichender Versuchsreihen. Der Grenzwert bei 0° ist aus dem Mittelwerth bei 25° nach der bekannten Formel  $\mu_{\infty} 0^\circ = \mu_{\infty} 25^\circ \cdot [1 - 25 \cdot \beta]$  berechnet worden,  $\beta$  nach der Formel

$$\beta \cdot (0^\circ - 25^\circ) = \frac{\mu_{25^\circ} - \mu_{0^\circ}}{\mu_{25^\circ} \cdot 25}$$

Aus den Grenzwerten erhält man durch Subtraction der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors (70.2 bei 25°, bzw. 38.2 bei 0°) die Wanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffkations  $a'$  bei 25° = 27.4 und bei 0°  $a' = 12.2$ , woraus man durch Addition von  $a'$  für Hydroxyl (bei 25° = 196.0, bei 0° = 116.0<sup>1)</sup>) die folgenden Grenzwerte für das echte Hexamethylpararosaniliniumhydrat erhält:

$$\mu_{\infty} \text{ bei } 25^\circ = 223.4; \text{ bei } 0^\circ = 128.2.$$

Wie weit die wirklich beobachteten Werthe hinter den berechneten zurückstehen, ergibt sich aus den Messungen im System (Krystallvioletochlorhydrat + NaOH = Krystallvioletbase + NaCl).

Diese Mischungen äquivalenter Lösungen bleiben bei starker Verdünnung anfangs fast klar, scheiden aber in stetig zunehmender Menge das gebildete Carbinol, die Pseudoammoniumbase, ab.

Von den Zahlen sind die Kochsalzwerte bei den entsprechenden Verdünnungen und Temperaturen bereits abgezogen, sie kommen also nur der echten Ammoniumbase zu. Von verschiedenen, fast übereinstimmenden Versuchsergebnissen seien nur drei, nämlich eine Messung bei 25° und zwei bei 0°<sup>2)</sup> angeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 555.

<sup>2)</sup> Die Messungen der Mischungen Chlorhydrat + Natron bei 0° wurden in der schon öfter beschriebenen Weise vorgenommen, indem zu 10 ccm Salzlösung von 0° in dem auf 0° abgekühlten Widerstandsgefäß 10 ccm der vorher auf etwa -3° abgekühlten Natronlauge mit der Pipette hinzugefügt wurden. Nach möglichst raschem Mischen wurde dann sofort die erste Messung vorgenommen. So wurde die Temperatur der Mischung erfahrungsgemäß am raschesten auf 0° gebracht.

## Leitfähigkeit der Krystallviolebase.

t	bei 0°		bei 25°
	$\mu_{256}$	$\mu_{512}$	$\mu_{256}$
1 Min.	—	—	150.5
2 »	108.3	106.0	—
3 »	104.8	104.7	145.1
5 »	100.8	101.3	133.6
10 »	95.3	95.2	103.2
15 »	92.1	92.7	84.7
20 »	88.1	89.3	71.9
30 »	83.0	82.5	55.5
60 »	67.8	71.6	32.0
2 Stdn. 30 Min.	46.6	49.8	13.3
4 » 37 »	—	34.0	—
5 » — »	28.1	—	7.7
Zur Beschleunigung der Umlagerung wurde nun so lange auf 25° erwärmt, bis keine Aenderung im Zustande des Systems mehr wahrzunehmen war; dann wurde nach nochmaliger Messung bei 0° die Beobachtung abgebrochen.			
8 » 37 »	—	4.1	—
13 » — »	4.3	—	—

Wie man sieht, sind die Anfangswerthe sehr hoch, sodass schon hiernach die echte Ammoniumbase anfangs in grosser Menge vorhanden und relativ stabil sein muss. Die Grenzwerte der Hexamethylviolet-Ammoniumbase berechnen sich zwar bei 25° zu 223.4, bei 0° zu 128.2, sodass die Anfangswerthe bei  $\nu_{256}$  und 25° um rund 70 bei  $\nu_{256}$  und 0° um rund 20 Einheiten tiefer liegen. Da aber die wirklich beobachtete Leitfähigkeit der stärksten Basen bei nicht zu geringer Verdünnung hinter den berechneten Werthen stets erheblich zurückbleibt und zwar bei 25° um etwa 40, bei 0° um etwa 20 Einheiten, da ferner das gleichzeitig anwesende Chlor-natrium auch die Dissociation etwas zurückdrängt und  $\mu_{256}$  bzw.  $\mu_{512}$  an sich um einige Einheiten kleiner sein muss als der Grenzwert, so kann man berechnen, dass bei 25° anfangs noch etwa 80 pCt., bei 0° sogar fast 100 pCt. der echten chinoïden Farbbase vorhanden sind, welche sich also sehr langsam zur Pseudobase, dem Krystallviolet-Leukohydrat isomerisirt, namentlich im Vergleich mit der Ammoniumbase des Auramins und Brillantgrüns.

Die letzten Antheile der Hexamethylviolet-Ammoniumbase scheinen mit besonderer Zähigkeit erhalten zu bleiben. Es gelang uns wenigstens trotz oft wiederholter und variirter Versuche auch nach langer Zeit und unter thunlichstem Ausschluss von Kohlensäureanhydrid (das

durch Bildung von Carbonat die Isomerisation hemmen dürfte) nicht, auf den Kochsalzwerth der Systeme, also den Nullwerth der Base, zu gelangen. Im Minimum wurde noch ein stationär bleibender Ueberschuss von ca. 2.1 Einheiten, meist jedoch von ca. 4 Einheiten bei 0° und ca. 8 Einheiten bei 25° beobachtet. Höchstwahrscheinlich ist derselbe dadurch zu erklären, dass die Hexamethylvioletammoniumbase gleich allen starken Basen Kohlensäure anzieht und dann als Carbonat vor völliger Umlagerung geschützt bleibt.

Im Anschluss hieran haben wir nur noch constatirt, dass das Carbinol des Hexamethylviolets dem Wasser nur eine minimale Leitfähigkeit ertheilt, dass es also praktisch, wie zu erwarten, als Nicht-elektrolyt gelten kann.

Auch an dieser Umlagerungsserie wurde das bestätigt gefunden, was schon für die Isomerisation von Phenylmethylacridiniumhydrat<sup>1)</sup> in Phenylmethylacridol beobachtet wurde, dass sich nämlich aus den Zahlen des Rückganges der Leitfähigkeit weder eine Constante für einen Process zweiter, noch für einen solchen erster Ordnung berechnen lässt. Wie enorm die Isomerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung zurückgeht, zeigt das rapide Sinken der Werthe von  $k$ , welche bekanntlich die Geschwindigkeitsconstante darstellen sollten. Als Anfangsgeschwindigkeit ist die graphisch extrapolierte Leitfähigkeit zur Zeit 0 (155.7 Einheiten) eingesetzt worden.

$k$ -Werthe für Krystallvioletbase bei 25°.

$t$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
15 Minuten . . . . .	$0.5108 \times 10^{-3}$	0.02274
30 » . . . . .	$0.1186 \times 10^{-3}$	0.00638
60 » . . . . .	$0.0277 \times 10^{-3}$	0.00167
105 » . . . . .	$0.0089 \times 10^{-3}$	0.00056

#### 4. Umwandlung der Pararosanilinbase.

Reines Pararosanilinchlorhydrat ergab bei 25° fast dieselben Leitfähigkeitswerthe, wie sie Miolati erhalten hatte:

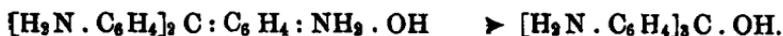
$\nu$ . . . . .	256	512	1024
$\mu$ . . . . .	87.7	89.3	91.1

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Grenzwert  $\mu_{\infty}$  für das Chlorhydrat bei 25° im Mittel = 93.7,  $a'$  für das Farbstoffkation bei 25° = 23.5 und  $\mu_{\infty}$  für das Rosaniliniumhydrat bei 25° = 219.5 Einheiten.

Bei der Messung des Systems (Pararosanilinchlorhydrat + NaOH = Pararosanilinbase + NaCl) wurde die schon im allgemeinen Theil hervorgehobene auffallende Beobachtung gemacht, dass auch die echte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3109.

Pararosanilinbase, trotzdem sie im Gegensatz zu der des Krystallviolets noch Ammoniumwasserstoffatome besitzt, sich doch in wässriger Lösung eine Zeit lang zum Theil als solche hält und erst langsam zum Carbinol isomerisirt:



Bei 25° vollzieht sich die Umlagerung zwar recht rasch, doch ist sie noch sehr deutlich zu verfolgen. Im System (Pararosanilinbase + Chlornatrium), welches anfangs völlig klar blieb und erst langsam Pararosanilincarbinol abschied, ergab sich für  $v_{512}$  nach Abzug des Kochsalzwerthes (116.7) für die Base unmittelbar nach dem Mischen eine Anfangsleitfähigkeit von 134.6 Einheiten, die jedoch so rapid sank, dass der Rückgang während der ersten Minuten nicht exact genug verfolgt werden konnte. Erst nach sechs Minuten sank die Leitfähigkeit langsamer, wie folgende Messungen zeigen.

Leitfähigkeit der Pararosaniliniumbase bei 25° und  $v_{512}$ :

t:	ca. 1	6	10	15	20	30	65	120	180
$\mu$ :	ca. 135	20.2	12.6	7.5	5.5	3.3	1.6	0.8	0.1

Die Umlagerung bei 0° geht auch hier viel langsamer vor sich; nach Subtraction des Chlornatriumwerthes ergab sich die

Leitfähigkeit der Pararosanilinbase bei 0° und  $v_{512}$ :

t:	1	2	4	6	10	20	30	60	130	222
$\mu$ :	85.5	78.4	65.4	57.0	43	24.8	15.4	5.5	2.3	1.7

Auch hier isomerisirten sich die letzten Spuren der echten Ammoniumbase sehr langsam. Erst als das Gemisch etwa 3 Stunden auf 25° erwärmt worden war, ergab die Messung bei 0° nur noch 0.4 Einheiten, zeigte also das fast völlige Verschwinden der Ammoniumbase an. Die Flüssigkeit war hier ebenfalls nach dem Mischen klar und trübte sich proportional dem Sinken der Leitfähigkeit. Da sich der Grenzwert für Pararosaniliniumhydrat bei 0° annähernd zu 128.2 Einheiten schätzen lässt, weil ohne wesentlichen Fehler die Wanderungsgeschwindigkeit des Pararosanilinkations gleich der des Krystallviolets gesetzt werden kann, so sind nach der ersten Minute noch fast 80 pCt. der echten Ammoniumbase vorhanden. Die Base isomerisirt sich zwar schneller als ihr Hexamethylderivat (die Krystallviolettbase), aber doch viel langsamer als die des Brillantgrüns oder Auramins.

Dass die wenn auch vorübergehende Existenz und langsame Umwandlung eines freien Ammoniumhydrates mit Ammoniumwasserstoffatomen eine dem Pararosaniliniumhydrat (und seinen Verwandten) ganz spezifische Eigenthümlichkeit ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt, wonach derartige Zwischenphasen bei Zersetzung anderer, nicht umwandelbarer Ammoniumchloride mit Natron sich elektrisch niemals nachweisen lassen, sondern sofort den stationären, stabilen

Endzustand ergeben. Als Untersuchungsobjecte dienten die Systeme (*p*-Leukanilintrichlorhydrat + Natron) und (Piperidinchlorhydrat + Natron).

#### *p*-Leukanilintrichlorhydrat

enthält exsiccator trocken 1 Molekül Krystallwasser. Das  $\frac{1}{2}$  Salz war zu Folge der Analyse rein:

[CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.HCl)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O]. Ber. HCl 26.25. Gef. HCl 26.58, 26.54.

Die Leitfähigkeit des Leukanilintrichlorhydrates bei  $t = 25^{\circ}$  und  $v = 128$  ergab  $\mu = 329.5$ , während Miolati  $\mu_{128} = 343.9$  fand. Diese Zahl ergibt bei Umrechnung auf krystallwasserhaltiges Salz ebenfalls 329 Einheiten.

Durch Zusatz von drei Molekülen Natron bei  $25^{\circ}$  wurde sofort die reine weisse Leukobase total gefällt. Die Leitfähigkeit war schon nach zwei Minuten constant und gleich dem Kochsalzwerthe bei der betreffenden Verdünnung.

Aehnliches ergab die Messung von Piperidinchlorhydrat und Natron: Bei  $25^{\circ}$  wurde der stationäre Zustand sofort, bei  $0^{\circ}$  nach drei Minuten erreicht. Dies bedeutet mit Rücksicht auf die gerade bei  $0^{\circ}$  unvermeidliche Temperaturerhöhung beim Mischen, dass der stabile Endzustand des Systems (Chlornatrium + Ammoniumbase) dann augenblicklich hergestellt wird, wenn die betreffende Ammoniumbase nicht umlagerungsfähig ist.

#### B) Umwandlung echter Farbstoffcyanide in Pseudoammoniumcyanide (Leukocyanide).

Aus den Farbstoffchloriden der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe entstehen, wie im allgemeinen Theil bemerkt, durch Kaliumcyanid primär die echten salzartigen Farbstoffcyanide; ihre allmähliche Umwandlung in die Pseudoformen lässt sich schon sehr gut qualitativ beobachten. Versetzt man nämlich Lösungen von Brillantgrün, Malachitgrün, Krystallviolet und Fuchsin mit wenigen Tropfen verdünnter Kaliumcyanidlösung, so bleiben die Lösungen zunächst klar. Ziemlich schnell jedoch und etwa annähernd gleichzeitig wird Brillantgrün und Malachitgrün entfärbt und gefällt, während die beiden anderen Farbstoffe dazu eine merklich längere Zeit brauchen. Der Einfluss der Constitution auf die Isomerisationsgeschwindigkeit zeigt sich also auch hier schon in rein qualitativen Versuchen. Am schärfsten lassen sich diese Vorgänge natürlich hier ebenfalls durch Leitfähigkeit bezw. deren allmähliches Sinken bis auf Null oder vielmehr den Chlornatriumwerth nachweisen.

Die zur Herstellung des Gemisches (Farbstoffchlorid + Cyanatrium) nöthige Cyanidlösung wurde durch Vermischen reiner Blausäure und reiner Natronlauge in äquivalenten Mengen für jeden Ver-

sich frisch bereitet. Die aus Ferrocyankalium kohlenstofffrei dargestellte Blausäure war zu Folge ihrer sehr geringen Leitfähigkeit ( $\mu_{75}$  bei  $25^{\circ} = 0.43$ ) rein.

*Umwandlung von Pararosaniliniumcyanid in Pararosanilin-Leukocyanid.*

Die Mischung von 1 Mol.-Gew. Pararosanilinchlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumcyanid bleibt in der Verdünnung  $v_{512}$  nicht nur bei  $0^{\circ}$ , sondern auch bei  $25^{\circ}$  zunächst klar; bei  $25^{\circ}$  ist nach zehn Minuten, bei  $0^{\circ}$  erst nach einer Stunde eine deutliche Trübung zu beobachten. Dem entspricht, dass gemäss der folgenden Tabelle die Leitfähigkeit bei  $0^{\circ}$  viel langsamer als bei  $25^{\circ}$  zurückgeht. Man sieht ferner durch Vergleich mit den bei der Pararosanilinbase gefundenen Zahlen, dass die Umwandlung des echten Ammoniumcyanides in das Pseudocyanid langsamer vor sich geht, als die des echten Ammoniumhydrates in die Pseudobase, das Carbinol.

Nach Abzug des Kochsalzwerthes ergab sich die

Leitfähigkeit von Pararosanilincyanid bei  $v_{512}$ .

t	$\mu$ bei $25^{\circ}$	$\mu$ bei $0^{\circ}$	t	$\mu$ bei $25^{\circ}$	$\mu$ bei $0^{\circ}$
1	74.9	36.0	130	—	12.5
2	68.7	—	206	8.1	—
3	63.4	34.8	217	—	9.3
5	51.3	33.6	—	—	*
10	35.8	31.4	457	—	2.4
30	18.5	24.7	525	4.7	—
60	11.9	18.6	23 Stdn. 45 Min.	3.2	—

Die erste Versuchsreihe bei  $25^{\circ}$  wurde, da in ihr die Umwandlung in das Hydrocyanid fast völlig erreicht war, nach 24 Stunden abgebrochen; in der zweiten Reihe wurde an dem mit \* bezeichneten Zeitpunkt constatirt, dass die bei  $0^{\circ}$  nur noch sehr langsam zurückgehende Leitfähigkeit durch Erwärmen auf  $25^{\circ}$  und nachheriges Abkühlen und Messen bei  $0^{\circ}$  weiter vermindert werden konnte. Die Beobachtung wurde hier indessen nicht bis zur absoluten Constanz dieses Systems durchgeführt.

Da  $a'$  für CN. bei  $25^{\circ} = 73.5$ , so ist für Pararosaniliniumcyanid  $\mu_{\infty}$  bei  $25^{\circ} = 97$  und  $\mu_{512}$  bei  $25^{\circ} = 89.3$  (schätzungsweise). Daraus lässt sich berechnen, dass nach der ersten Minute bei  $25^{\circ}$  noch rund 85 pCt. des echten Ammoniumcyanides vorhanden sind.

Versucht man, aus obigen Werthen die Geschwindigkeitsconstante für den Uebergang des Ammoniumcyanides in das Leukocyanid nach der Gleichung zweiter Ordnung zu berechnen, so erhält man, wie bei der Carbinolisirung des Ammoniumhydrates sehr rasch fallende Werthe, beispielsweise bei  $25^{\circ}$ :

t:	30	60	130
k:	$0.1958 \cdot 10^{-3}$	$0.0462 \cdot 10^{-3}$	$0.0038 \cdot 10^{-3}$

## Leukocyanide.

1. Krystallviolett-Leukocyanid,  $\text{CN} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ .

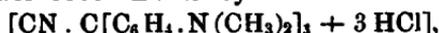
Krystallviolett-Pseudocyanid oder Hexamethyltriamidotriphenylacetonitril ist bisher noch nicht beschrieben worden. Man kann es ähnlich darstellen, wie Müller zuerst das Cyanid aus Parosanilin erhielt, am bequemsten jedoch durch Zusatz überschüssiger Kaliumcyanidlösung zur kalten Farbstofflösung. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch Ammoniak als rein weisses Cyanid krystallinisch gefällt. Es ist in einem Exsiccator aus braunem Glas zu trocknen, da es sich bei längerer Belichtung schwach violett färbt.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist es löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, kreuzweise über einander gelagerten Krystallen, aus Benzol in schwach bläulichen Nadeln. Beim Erhitzen färbt es sich zunächst grün, dann braun und schmilzt schliesslich unter Zersetzung bei  $288-290^\circ$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4$ . Ber. N 14.42. Gef. N 14.09, 14.19, im Mittel 14.14.

Durch Natronlauge wird das Cyanid selbst beim Aufsieden nicht verändert, durch Säuren werden Salze gebildet.

## Krystallviolett-Leukocyanid-Trichlorhydrat,



scheidet sich aus der Lösung des Krystallviolett-Leukocyanides in Salzsäure nach längerem Stehen in schönen farblosen Krystallen ab, die nach dem Absaugen über Kalihydrat getrocknet wurden. An der Luft sind sie recht beständig, verwittern jedoch im Exsiccator ein wenig. Sie lösen sich in Wasser völlig klar und farblos mit stark saurer Reaction, auch von Alkohol werden sie aufgenommen.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{Cl}_3$ . Ber. HCl 21.53. Gef. HCl 21.34.

Chlorplatinwasserstoffsäure giebt mit dem Salze nur in concentrirter Lösung und nach dem Erwärmen unter Zusatz von Alkohol, dagegen geben Kaliumdichromat- und Pikrinsäure-Lösung direct Fällungen. Der durch überschüssige Sublimatlösung erhaltene, weisse, flockige, in verdünnten Säuren leicht lösliche Niederschlag ist eine

## Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid



$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_6$ . Ber. Hg 49.59. Gef. Hg 49.72.

Das jodwasserstoffsäure Salz des Krystallviolett-Leukocyanides stellt feine, farblose Nadeln dar, die sich bei  $180^\circ$  schwarz färben und bei etwa  $190^\circ$  unter Gasentwicklung zersetzen. Aus seiner mit Jodwasserstoff schwach angesäuerten Lösung fällt durch Jodlösung, oder direct aus einer Lösung des Trichlorides durch Jodjod-

kaliumlösung das Polyjodid,  $\text{CN} \cdot \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot 3\text{HJ} \cdot \text{J}_3$ , als hellbrauner Niederschlag aus, der aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallen vom Schmp.  $183\text{--}184^\circ$  erhalten wird.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{J}_5$ . Ber. J 61.42. Gef. J 62.04.

Ein Tricyanid des Krystallviolett-Leukocyanides konnte weder bei Gegenwart noch bei Ausschluss von Wasser durch Einwirkung von Blausäure dargestellt werden.

Der Versuch, das Krystallviolett-Leukocyanid zu Hexamethyltriamidotriphenylacetamid bzw. zu Hexamethyltriamidotriphenylessigsäure zu verseifen, verlief ebenfalls resultatlos; wenigstens kann es aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach längerem Stehen unverändert ausgefällt werden. Ebensowenig wurde es durch zwölfstündiges Kochen mit 25-procentiger, alkoholischer Kalilauge verändert.

## 2. Malachitgrün-Leukocyanid,



wird zweckmässig durch Fällen der Farbstofflösung mit einer Kaliumcyanidlösung, jedoch ausschliesslich in der Kälte dargestellt, da der in der Wärme entstehende grünliche Niederschlag zu zähen, in der Kälte spröde werdenden Klumpen zusammenbackt und unreine Präparate liefert. Durch Lösen des Rohproductes in Salzsäure, Erwärmen mit Thierkohle und Fällen des erkalteten Filtrates mit Ammoniak wurde das Cyanid immer von grünlicher Farbe erhalten. Krystallisirt man jedoch aus einem Gemisch von Benzol und Essigester um, so scheidet es sich in schönen, farblosen Krystallen ab, welche freilich schon beim Abwaschen mit Ligroin auf Thon wieder eine schwach grünliche Färbung annehmen. Malachitgrün-Leukocyanid schmilzt unter Zersetzung und partieller Grünfärbung bei  $176^\circ$ . Es löst sich nicht in Wasser und Ligroin, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform, heissem Essigester und Aether.

$\text{C}_{74}\text{H}_{95}\text{N}_3$ . Ber. N 11.85. Gef. N 11.86.

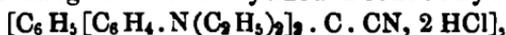
Die Salze, z. B. das Chlorhydrat, krystallisiren viel schlechter als die des Krystallviolett-Leukocyanids, färben sich auch viel leichter und wurden deshalb nicht genauer untersucht.

## 3. Brillantgrün-Leukocyanid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{C} \cdot \text{CN}$ .

Darstellung und Eigenschaften des Rohproductes sind denen der Malachitgrünverbindung ganz analog. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Aethylacetat resultirt es in rein weissen Krystallen vom Schmp.  $160^\circ$ , die sich jedoch auch nach einiger Zeit grünlich färben.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3$ . Ber. N 10.24. Gef. N 10.30.

Brillantgrün-Leukocyanid-Dichlorhydrat,



krystallisiert ziemlich schwierig aus der salzsaurer Lösung des Leukocyanides in kleinen, fast farblosen, ein wenig gelblichen Krystallen, die beim Liegen an der Luft leicht grünlich werden. In kaltem Wasser ist es mit saurer Reaction und schwach grünlicher Farbe löslich.

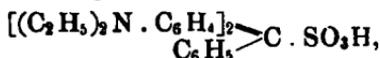
$C_{28}H_{35}N_3Cl_2$ . Ber. HCl 15.05. Gef. HCl 15.38.

Leukosulfonsäuren

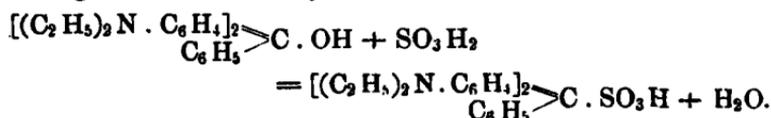
(Sulfonsäuren vom Carbinoltypus).

Von den Producten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Leukohydrate (Carbinole) bezw. Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe sind die Derivate der Brillantgrünreihe am besten charakterisirt und am leichtesten zu erhalten. Sie seien deshalb auch an die Spitze gestellt.

Brillantgrün-Leukosulfonsäure,



erhält man aus dem Carbinol nach folgender Gleichung durch Einwirkung von Schwefeldioxyd:



Brillantgrünsulfatlösung wird mit Ammoniak gefällt, die Fällung mit Aether aufgenommen und nach dem Absitzen und Filtriren in diese ätherische Lösung Schwefeldioxyd im Ueberschuss eingeleitet, wobei sich sogleich unter Entfärbung die farblose Sulfonsäure abscheidet. Zur Reinigung muss sie, wie wiederholte Schwefeldioxydbestimmungen ergaben, noch einmal in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt werden. Sie schmilzt bei 154°.

Bei der Analyse der im Exsiccator gewichtsconstant gewordenen Substanz wurde die als Sulfongruppe eingetretene Schwefligsäure hier wie in fast allen analogen Fällen maassanalytisch bestimmt. Die im geschlossenen Destillationsapparat mit luftfreiem Wasser und luftfreier Salzsäure übergossene Substanz wurde im Kohlensäurestrom gekocht, das entweichende Schwefeldioxyd in einem Jodlösung enthaltenden Peligot'schen Rohr absorbiert und der Ueberschuss der Letzteren zurückgemessen. Zur Vermeidung von Jodverlusten war hinter die Vorlage noch eine Lösung von Natriumthiosulfat eingeschaltet worden, deren nur wenig veränderter Titer natürlich ebenfalls berücksichtigt wurde.

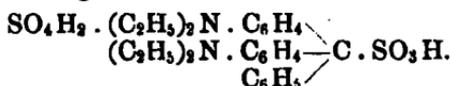
$C_{27}H_{34}N_2SO_3$ . Ber.  $SO_2$  13.73, N 6.02.  
Gef. » 13.49, » 6.37.

Wie schon aus der Methode der Schwefeldioxydbestimmung hervorgeht, wird also die Sulfogruppe aus dieser Sulfonsäure durch Mineralsäuren leicht als Schwefeldioxyd entfernt. Aehnlich wie bei den normalen Diazoelulfonaten tritt auch hier der Geruch nach Schwefeldioxyd schon beim Uebergiessen der Verbindung mit Mineralsäuren auf.

Aus der Darstellung ist schon ersichtlich, dass die Substanz in Aether unlöslich, dagegen in Alkohol löslich ist. Wasser nimmt sie nur wenig mit saurer Reaction auf; andere Flüssigkeiten lösen sie garnicht. Die in der Kälte fast farblose, wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen rasch dunkelgrün. Verdünnte Natronlauge löst auch nur unter Zersetzung. Setzt man nämlich zu der wässrigen Suspension selbst bei Kühlung eine unzureichende Menge Natronlauge, so erhält man dunkelgrüne, nicht ganz klare Filtrate, die auch durch mehrfaches Filtriren nicht völlig durchsichtig zu erhalten sind und sich beim Stehen unter Entfärbung völlig zersetzen. Heisse Natronlauge zersetzt augenblicklich und scheidet anscheinend Carbinol ab. In den alkalischen Filtraten wurde die schweflige Säure als Schwefelwasserstoff durch Reduction mit Salzsäure und reinen Aluminiumspähnen nachgewiesen. Die Leukosulfonsäure löst sich in verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe, die nach dem Verdünnen in Grün übergeht; sie wird also in Brillantgrünfarbsalz zurückverwandelt.

Beständiger und leichter rein zu erhalten ist die Verbindung dieser Sulfonsäure bezw. dieses inneren sulfonsauren Salzes mit einem Molekül Schwefelsäure. Sie entsteht direct durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Farbstoffsalz.

#### Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure,



Leitet man in eine wässrige Suspension von Brillantgrünsulfat unter Umrühren Schwefeldioxyd ein, so wird dasselbe bei fortgesetztem Einleiten nahezu völlig in eine farblose Substanz verwandelt. Etwaige in derselben noch befindliche Partikel unveränderten Farbstoffes können durch Filtration des Gemisches durch engmaschige ungestärkte Gaze leicht zurückgehalten und entfernt werden, während der farblose Körper in Folge seiner feinen Vertheilung hindurchgeht. Er wird durch Absaugen auf einem gehärteten Filter von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf Thon über Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet, wobei er seine ursprünglich rein weisse Farbe gegen eine schwach grünliche vertauscht. So wurde der Körper für die nachstehenden Analysen verwendet.

Das angelagerte Schwefeldioxyd wurde auf die oben beschriebene Weise, der Gesamtschwefel durch Oxydation der wässrigen Lösung des Körpers mit Natriumsuperoxyd und Ermittlung der Schwefel-säure in dem mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure neutralisirten Filtrat nach Clemm maassanalytisch bestimmt.

$C_{27}H_{36}N_2S_3O_7$ . Ber. N 4.98, S 11.38,  $SO_2$  11.37.

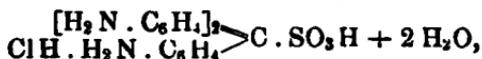
Gef. » 5.29, » 11.69, » 10.65, 11.29, 12.05.

Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in traubigen Aggregaten, die aus feinen, farblosen Nadeln bestehen. Auch das umkrystallisirte Product wird allmählich grünlich; es schmilzt glatt bei  $137^\circ$  unter Gasentwicklung und Dunkelgrünfärbung. Seine schwach grünliche, wässrige Lösung reagirt sauer, sie wird durch Säurezusatz gelblich und hernach durch Erwärmen weinroth. Auch Chloroform und Alkohol wirken lösend, Benzol und Aether dagegen nicht.

Die Versuche, aus dem Sulfat durch Ausfällung der Schwefel-säure mit der berechneten Menge Baryumhydroxyd die vorher beschriebene freie Sulfonsäure zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat und wurden daher abgebrochen.

Aus Krystallviolet und Schwefeldioxyd liessen sich keine festen Producte isoliren; die entfärbten, sehr concentrirten Lösungen schieden nämlich selbst nach längerem Stehen keine festen Körper ab; auch durch Zusatz von Alkohol konnte keine Fällung, sondern nur wieder Blaufärbung hervorgerufen werden. Beständiger ist das *p*-Rosanilin-derivat.

Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure,  
sog. Fuchsin-schweflige Säure,



ist als Einwirkungsproduct von schwefliger Säure auf Pararosanilinchlorhydrat folgendermaassen in fester Form erhalten worden. Man übergiesst das fein geriebene Fuchsin mit sehr wenig Wasser und leitet anhaltend Schwefeldioxyd ein, wobei sich die feste »Fuchsin-schweflige Säure« als fast weisse, nur ein wenig gelbliche, mikrokrySTALLINISCHE Masse unter einer schwach bräunlichgelben Lösung absetzt. Sie wird rasch scharf abgesaugt und nur mit sehr wenig reinem Wasser nachgewaschen, da sie in schwefligsäurehaltigem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Trocknen nimmt sie bald eine schwach röthliche Färbung an, deren Intensität sich beim Aufbewahren allmählich vermehrt. Zu Folge zahlreicher, mit jedesmal frisch dargestelltem Material ausgeführter Analysen erwies sie sich als genügend rein und euthielt exsiccator-trocken stets zwei Moleküle Krystallwasser.

$C_{19}H_{20}N_2O_2ClS + 2 H_2O$ .

Ber. N 9.55, Cl 8.04,  $SO_2$  14.53.

Gef. » 10.01, » 7.38, » 14.67, 14.96, 14.35, 14.57.

Diese Verbindung liegt sicher der bisher nur in Lösung bekannten Fuchsin-schwefligen-Säure zu Grunde, da die wässrige [ev. mit wenigen Tropfen einer wässrigen schwefligen Säure versetzte] Lösung dieser Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure mit Aldehyden die bekannte Farbenreaction in gleicher Weise und mit gleicher Nuance giebt. So z. B. färbt sich diese Lösung mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Formylphenyllessigsäureäthylester ebenso wie ein aus *p*-Fuchsin, primärem Natriumsulfit und Salzsäure bereitetes Reagens. Die Farbenreaction dieser Säure mit Aldehyden dürfte sich wohl so erklären, dass das an sich schon sehr leicht wieder in Fuchsin zurückgehende Schwefligsäure-Anlagerungsproduct durch Aldehyde noch leichter in seine Componenten gespalten wird, vielleicht indem der Aldehyd sich mit dem Fuchsin unter dem Einfluss der schwefligen Säure condensirt. Wenn unsere anderen, vielfach variirten Versuche, aus wässrigen, mit Schwefeldioxyd entfärbten *p*-Fuchsinlösungen die feste Säure zu isoliren, misslangen, so lag dies nur daran, dass alle diese Lösungen wegen der Schwerlöslichkeit des Fuchsins verdünnt sein mussten und die Sulfosäure so unbeständig ist, dass sie beim Einengen in ihre Componenten zerfällt. So beobachteten wir sogar, dass durch einen Kohlensäurestrom schon in der Kälte nach wenigen Minuten das Schwefeldioxyd partiell entfernt und damit der Farbstoff regenerirt wird.

## II. Umwandlung von Azoniumbasen.

### 1. Rosinduline.

Die Versuche mit dem technisch wichtigsten Rosindulinfarbstoff, dem Phenylrosindulin, scheiterten an der Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrates; das aus dem Handelsproduct nach den Angaben von O. Fischer und Hepp<sup>1)</sup> rein dargestellte Salz gab nicht einmal bei  $v_{11,24}$  eine klare Lösung. Wir begnügten uns deshalb, durch die minimale Leitfähigkeit eines mit dem freien Phenylrosindulin geschüttelten Wassers nachzuweisen, dass Phenylrosindulin ein Nicht-elektrolyt ist.

Etwas besser gelangen die Versuche beim Rosindulin selbst, von welch' werthvollem Material wir eine besonders für diese Zwecke bereitete, ganz reine Probe den HHrn. Prof. Bernthsen und Schraube verdanken. Aus dieser fein zerriebenen Rosindulinbase liess sich durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit der berechneten Menge Salzsäure und Leitfähigkeitswasser eine Chlorhydratlösung von der Verdünnung  $v_{256}$  herstellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2621.

## Leitfähigkeit von Rosindulinchlorhydrat.

$\nu$	$\mu$ bei 25°	$\mu$ bei 0°	$\beta$ (0–25°)
256	94.0	49.9	0.0188
512	95.7		
1024	95.9		
$\infty$	99.5	52.7 aus $\beta$	

Aus obigen Zahlen lässt sich für die echte Ammoniumbase, das Rosinduliniumhydrat

$$\begin{aligned} \mu_{\infty} \text{ bei } 25^{\circ} &= 225.3 \\ \mu_{\infty} \text{ » } 0^{\circ} &= 129.9 \end{aligned}$$

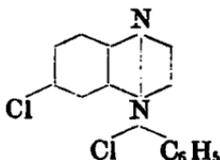
berechnen.

*Die Umlagerung der Rosinduliniumbase*

in freies Rosindulin, im System (Rosindulinchlorhydrat  $\nu_{256} + \text{Na OH } \nu_{256} = \text{Rosinduliniumhydrat } \nu_{512} + \text{Na Cl } \nu_{512}$ ) erfolgt ausserordentlich rasch, ist aber, obgleich augenblicklich nach dem Mischen der Lösungen die Hauptmenge der Pseudobase ausfällt, dennoch in den letzten Umsetzungsstadien gut zu verfolgen; jedoch zeigte das gemessene System eine Abnormität. Trotz anfänglich raschen Sinkens blieb nämlich der Leitfähigkeitswerth erheblich über dem Kochsalzwerth stehen, um alsdann sogar wieder zu steigen — eine wiederholt beobachtete Erscheinung, welche hier wohl nach den bereits vorliegenden Beobachtungen<sup>1)</sup> durch Anziehung von Kohlensäure seitens der Ammoniumbase hervorgerufen sein dürfte. Wir verzichten deshalb auf Wiedergabe der wenig charakteristischen Messungen an diesem System und erwähnen nur, dass beispielsweise bei 25° der Maximalwerth von 23.4 Einheiten nach 22 Minuten auf 5.5 Einheiten gefallen war.

## 2. Rosindonchloride und Rosindone.

Von diesen Körpern mit der charakteristischen chlorhaltigen Gruppe



wurden uns Resindonchlorid, Isorosindonchlorid und Chlorphenophenazoniumbromid durch Hrn. O. Fischer freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Präparate konnten der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden und wurden nur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die wässrigen Lösungen waren nie ganz klar; speciell im Falle des Chlorphenophenazoniumbromids setzten sie Flocken und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 237.

Häutchen an den Gefässwandungen ab. Vielleicht erklären sich aus diesem Umstande verschiedene Abnormitäten, so vor allem die abnorm grosse

Leitfähigkeit des Rosindonchlorids:

$\nu$ :	64	128	256	512	1024
bei 25° $\mu$ :	128.8	132.5	135.6	137.6	138.8
» 0° $\mu$ :			72.6		
$\beta$ (0–25°):			0.0186		

Durch graphische Extrapolation wurde  $\mu_{32}$  124.5 und  $\mu_{\infty}$  140.5 gefunden, sodass sich die Differenz  $\Delta_{194-32}$  zu 14.3 und die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorrosindonkations zu 70.3 bei 25° bzw. 37.6 bei 0° ergeben würde. Diese letzteren Werthe sind verdächtig hoch, nämlich etwa dreimal so gross, als diejenigen für ähnliche Farbstoffkationen von annähernd gleicher Atomzahl. Trotzdem liess sich wenigstens mit Sicherheit erkennen, dass im System (Rosindonchlorid  $\nu_{256}$  + 1 Mol. NaOH  $\nu_{256}$  = NaCl  $\nu_{512}$  + Chlornaphtophenazoniumhydrat  $\nu_{512}$ ) diese letztere Base als echtes Ammoniumhydrat vorhanden ist und bleibt. Denn die Mischung erhält sich während der Beobachtungsdauer klar und ihre sehr grosse Leitfähigkeit ging nur so langsam zurück, wie dies bei sehr weitgehend dissociirten Basen in Folge von Kohlensäureabsorption stets beobachtet wird. Die Lösung enthält also die sich nicht isomerisirende Ammoniumbase, das Chlornaphtophenazoniumhydrat:



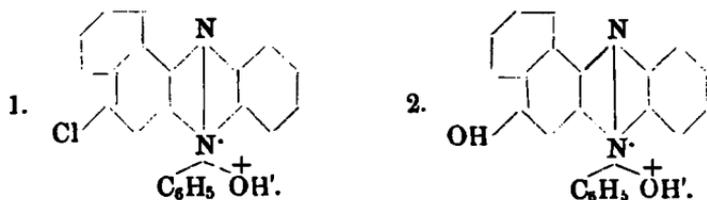
Denn es wurde nach Abzug des Chlornatriumwerthes beobachtet:

Die Leitfähigkeit für Chlornaphtophenazoniumhydrat  
bei 0° und  $\nu_{512}$ :

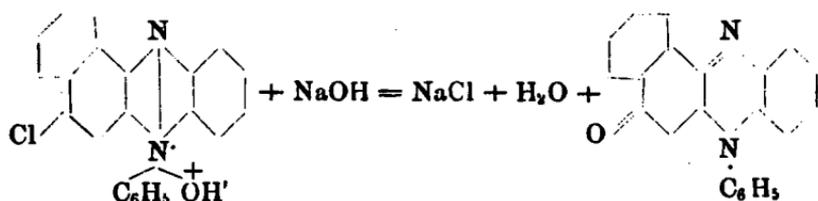
t:	2	5	10	30	60
$\mu$ :	110.4	105.6	103.3	100.4	99.2

Das System (Rosindonchlorid + 2 Mol. NaOH) ergab bei  $\nu_{512}$  bei 0° und bei 25° rasch sinkende, aber ungleich höhere Leitfähigkeitswerthe. Da in diesem System ausser einem Molekül Chlornatrium entweder ein Molekül Natriumhydrat und ein Molekül Chlornaphtophenazoniumhydrat (1) oder noch ein zweites Molekül Chlornatrium und ein Molekül Oxynaphtophenazoniumhydrat (2) vorhanden sein könnte, eine Entscheidung hierüber aber nicht möglich ist, so hat die

Anführung und Discussion der gefundenen Leitfähigkeitswerthe keine Bedeutung. Man kann jedoch aus den anfangs hohen, aber namentlich



bei 25° rasch sinkenden Werthen wenigstens sicher soviel schliessen, dass anfangs auch hier eine echte Ammoniumbase vorhanden ist. Wahrscheinlich wird dieselbe Chlornaphtophenazoniumhydrat sein, welches sich unter dem Einfluss der Natronlauge langsam nach der Gleichung:



zu Rosindon umsetzen dürfte. Damit stimmt überein, dass die Mischung anfangs klar ist, aber langsam bei 0°, rasch dagegen bei 25° Rosindon abscheidet.

Das einfache (nicht von der Naphtalinreihe derivirende) Chlorphenophenazoniumbromid gab in Lösung ein sehr schlechtes Minimum. Seine absoluten Leitfähigkeitswerthe sind viel kleiner als die des vorher besprochenen Chlornaphtophenazoniumchlorids und liegen den normalen Werthen für Farbstoffsalze nahe. Ihre starke Zunahme deutet auf eine erhebliche Hydrolyse.

Leitfähigkeit von Chlorphenophenazoniumbromid.

v:	64	128	256	512	1024
μ:	82.8	88.3	91.8	96.0	101.1.

Weitere Versuche mussten wegen der Zersetzlichkeit des Salzes schon in rein wässriger Lösung unterbleiben, da sich aus der Lösung langsam ein graubrauner Niederschlag abschied.

Rosindon selbst erwies sich als Nichtelektrolyt.

### 3. Flavindulin.

Der Farbstoff wurde nach den Angaben von Hinsberg und Garfunkel<sup>1)</sup> dargestellt. Um ihn jedoch ganz aschenfrei zu erhalten, wurde die Base in Chloroform gelöst, nach der Filtration mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 266.

verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und das durch Eindampfen erhaltene Chlorhydrat nochmals umkrystallisirt.

Leitfähigkeit von Flavinduliniumchlorid.

$\nu$ :	64	128	256	512	$\infty$
bei 25° $\mu$ :	86.3	89.1	91.0	92.5	97.0 im Mittel
» 0° $\mu$ :	44.4	46.5	47.2	47.5	50.2 aus $\beta$
$\beta$ . (0°–25°):	0.0194	0.0191	0.0193	0.0195	

Die Leitfähigkeit des Chlorhydrates zeigt, dass es sich von einer echten starken Azoniumbase ableitet. Das System (Flavindulinchlorhydrat  $\nu_{256} + \text{NaOH } \nu_{256} = \text{Flavindulinbase } \nu_{512} + \text{NaCl } \nu_{512}$ ) liess dagegen selbst bei 0° keinerlei Andeutung des dem Farbsalz zugehörigen echten Azoniumhydrates erkennen. Wie sofort das freie Flavindulin quantitativ ausfiel, so wurde auch — abgesehen von dem unvermeidlichen kleinen Temperaturfehler — der Nullwerth bzw. der Kochsalzwerth fast sofort erreicht. Gefunden wurde, wieder nach Abzug des Chlornatriumwerthes:

die Leitfähigkeit der Flavindulinbase bei 0° und  $\nu_{512}$ .

$t$ :	1	2	3	5	10	20	60
$\mu$ :	3.4	2.4	1.9	1.3	0.7	0.3	0.0.

Das Flavinduliniumhydrat isomerisirt sich also fast augenblicklich zur isomeren Pseudoflavindulinbase.

### III. Nichtumwandelbare Farbstoffbasen.

#### 1. Phenosafraninbase.

Für Phenosafraninchlorhydrat, das wir in vorzüglicher Reinheit der Freundlichkeit des Hrn. Nietzki verdanken, konnten wir auch nach wiederholtem Ausfällen des Farbstoffes aus seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser nicht die Leitfähigkeitswerthe Miolati's erhalten. Die unsrigen blieben stets fast zehn Einheiten höher und waren constant, sodass wir sie für richtig halten müssen. Wir verwandten bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Farbstoff.

Leitfähigkeit von Phenosafraninchlorhydrat.

$\nu$ :	256	512	1024	$\infty$ in Mittel
$\mu$ bei 25°:	90.6	91.7	92.6	96.0
$\mu$ » 0°:	48.2	48.6	48.7	
$\beta$ . (0°–25°):	0.0187	0.0188	0.0190.	

Die Messung der Mischung (Phenosafraninchlorhydrat  $\nu_{256} + \text{NaOH } \nu_{256} = \text{NaCl } \nu_{512} + \text{Phenosafraninbase } \nu_{512}$ ) ergab — wieder nach Abzug des Chlornatriumwerthes — folgende

Leitfähigkeit der Phenosafraninbase bei  $\nu_{512}$ .

$t$ :	2	5	10	30	60	120	150
$\mu$ bei 25°:	176.6	176.6	174.4	170.3	162.3	146.8	138.3
$\mu$ » 0°:	112.3	108.5	103.5	102.2	100.3	94.1	92.3.

Phenosafraninhydrat ist also eine ebenso starke wie beständige, nicht isomerisierbare Ammoniumbase; da der Grenzwert für Phenosafraninhydrat bei  $25^{\circ} = 221.8$ , bei  $0^{\circ} = 128.1$  ist, so bleibt die beobachtete Differenz der Leitfähigkeit gegen den Grenzwert nur wenig hinter derjenigen zurück, die sich bei den stärksten Basen, wie Kali oder Phenyltrimethylammoniumhydrat, stets zeigt. Sie beträgt z. B. für Phenosafraninhydrat  $v_{3,19}$  bei  $25^{\circ}$  45.2 Einheiten, für Phenyltrimethylammoniumhydrat bei  $v_{3,56}$  und  $25^{\circ}$  39 Einheiten.

Dass das Sinken der obigen Leitfähigkeitswerthe fast ausschliesslich auf Absorption von Kohlensäure in dem nur lose verschlossenen Messgefäss zurückzuführen ist, war schon in Anbetracht der Existenz von Phenosafranincarbonat wahrscheinlich, wurde jedoch dadurch direct bewiesen, dass auch eine nicht umwandelbare, echte, quaternäre Ammoniumbase unter denselben Bedingungen sich ganz analog verhielt. Gefunden wurde nämlich für

#### Trimethylphenylammoniumhydrat,

dass dessen Anfangsleitfähigkeit  $\mu_{3,56}$  bei  $25^{\circ} = 189.8$  nach einer Stunde auf 185.0, nach 4 Stunden auf 158.6, nach 24 Stunden auf 80.4 Einheiten im Leitfähigkeitsgefäss gefallen war.

Das »feste Phenosafranin« ist schon nach Nietzki und Otto <sup>1)</sup> nicht die echte unveränderte Base. Ein nach deren Angaben hergestelltes, sehr schön krystallisiertes Präparat, das frei von Kohlensäure war, indessen je nach der Bereitung entweder Spuren von Schwefelsäure oder von Salzsäure enthielt, war in Wasser schwer löslich, was schon gegen die echte Ammoniumbase spricht, und ergab folgende eigenthümliche Leitfähigkeitswerthe bei  $25^{\circ}$ ; als Molekulargrösse wurde die durch Nietzki's Analysen festgelegte Zahl 304.3 angenommen.

Leitfähigkeit des festen Phenosafranins.

v:	256	512	1024.
$\mu$ bei $25^{\circ}$ :	80.2	82.4	83.2.

Wie man sieht, sind diese Zahlenwerthe für eine Ammoniumbase auffallend klein und erinnern vielmehr an die eines Salzes, wofür auch die geringe Zunahme der  $\mu$ -Werthe mit der Verdünnung spricht. Die Erscheinung wurde jedoch, als dem ursprünglichen Zweck der Arbeit ferner liegend, nicht eingehender untersucht.

#### 2. Methylenblaubase.

Das nach Bernthsen's <sup>2)</sup> Angaben gereinigte Chlorhydrat ergab uns dieselben Leitfähigkeitswerthe bei  $25^{\circ}$  wie Miolati:

v:	256	512	$\infty$
$\mu$ bei $25^{\circ}$ :	93.3	95.5	99.4 im Mittel
$\mu$ » $0^{\circ}$ :	49.0	49.9	51.9 aus $\beta$
$\beta$ ( $0^{\circ} - 25^{\circ}$ ):	0.0190	0.0191.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1592.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 139.

Die freie Methylenblaubase, untersucht im System (Methylenblauchlorid  $v_{236} + \text{NaOH } v_{236} = \text{NaCl } v_{512} + \text{Methylenblaubase } v_{512}$ ) ist eine starke, in verdünnter, wässriger Lösung bei  $0^\circ$  wie bei  $25^\circ$  ziemlich beständige, echte Ammoniumbase, deren Leitfähigkeit ebenfalls im Wesentlichen durch Absorption von Kohlensäureanhydrid langsam zurückgeht. Gefunden wurde nach Abzug des Chlornatriumwerthes die

Leitfähigkeit der Methylenblaubase bei  $v_{512}$ .

t:	2	5	10	30	60	90	245
$\mu$ bei $0^\circ$ :	98.8	96.5	94.9	93.5	—	90.7	79.2
$\mu$ „ $25^\circ$ :	149.9	148.1	147.2	139.8	182.4	—	—

Die Werthe der Methylenblaubasenlösung bleiben, wie man sieht, bei  $0^\circ$  recht stabil; bei  $25^\circ$  sinken sie allerdings etwas rascher als die der Safraninbase und des Phenyltrimethylammoniumhydrates. Deshalb dürfte hier durch das Fallen der  $\mu$ -Werthe ausser einem Kohlensäurefehler auch noch eine, obgleich geringe Zersetzung der Base angedeutet werden, um so mehr, als die nach Bernthsen aus concentrirten Lösungen erhaltene feste Methylenblaubase nach jenem Autor und auch nach unseren Versuchen schon Zersetzungsproducte enthält.

Wahrscheinlich auch in Folge grösserer Zersetzlichkeit der Methylenblaubase liegen deren Anfangswerthe nicht wie die aller »starken Basen« nur um rund 30—40 Einheiten bei  $25^\circ$  tiefer als die theoretisch berechneten, sondern differiren noch weit mehr. Da sich nämlich [für die Methylenblaubase  $\mu_n$  bei  $25^\circ$  zu 225.2 und bei  $0^\circ$  zu 129.1 Einheiten berechnet, so bleiben die beobachteten Anfangswerthe bei  $25^\circ$  um rund 75, bei  $0^\circ$  um rund 30 Einheiten, also um etwa das Doppelte, zurück.

Die bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig im Vacuum zur Trockne eingedampfte Lösung der mit Silberoxyd hergestellten Base besass die von Bernthsen (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Die entchlorte Lösung roch ein wenig nach Dimethylamin. Der feste Rückstand zeigte in wässriger Lösung bei  $25^\circ$  und  $v_{512}$  die molekulare Leitfähigkeit von rund 48 Einheiten, also mehr als 100 Einheiten weniger als die direct hergestellte und gemessene wässrige Lösung. Die Leitfähigkeit dieses festen Rückstandes wird jedenfalls theilweise auch von den Zersetzungsproducten der Base bzw. vielleicht von Methylenblaucarbonat herrühren, sodass dieser Rückstand nur zum Theil aus unzersetzter Methylenblaubase bestehen kann.

Schliesslich erlauben wir uns, den HHrn. Bernthsen, O. Fischer, Laubenheimer und Nietzki, welche uns freundlichst verschiedene Farbstoffe zur Untersuchung überliessen, hierfür aufrichtig zu danken.