

Eine alkoholische Lösung dieses Benzyliden- $\alpha$ -Naphthylhydrazons lässt man gleichzeitig mit einer Diazobenzolchlorid-Lösung zu überschüssigem alkoholischem Kali unter guter Kühlung zutröpfeln, wobei fortwährend gerührt werden muss. Das Product wird entweder aus Benzol oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt: man erhält dunkelviolette, fast schwarze Nadelchen, ohne Metallglanz, vom Schmp.  $168^{\circ}$ , die sich auch durch grössere Löslichkeit in Benzol und Chloroform deutlich vom isomeren II-Phenyl-III- $\alpha$ -naphthylformazylbenzol unterscheiden.

$C_{23}H_{18}N_4$ . Ber. C 78.86, H 5.14, N 16.00.  
Gef. » 78.53, 78.55, » 5.07, 5.28, » 15.81, 16.03.

Die »Triazinspaltung« des II- $\alpha$ -Naphthyl-III-phenylformazylbenzols ergab dasselbe Naphthophenyltriazin vom Schmp.  $145^{\circ}$ , das oben als Spaltproduct des II-Phenyl-III- $\alpha$ -naphthylformazylbenzols beschrieben worden ist.

$C_{17}H_{11}N_3$ . Ber. N 16.34. Gef. N 16.36.

Das Naphthophenyltriazin bildet sich hier in viel schlechterer Ausbeute als bei der Spaltung des III-Naphthylderivates: aber dennoch konnte das eigentlich erwartete Phenyltriazin nicht daneben aufgefunden werden. Wir haben hier genau dieselbe Erscheinung, wie beim II-Phenyl-III-Tolyl- und beim II-Tolyl-III-Phenyl-Formazylbenzol, deren Triazinspaltung v. Pechmann studirte: aus beiden resultirte dasselbe Methyl-phenphenyltriazin.

Wir hoffen, in einiger Zeit weitere Mittheilungen aus diesem Gebiet machen zu können.

Basel, März 1900. Universitäts-Laboratorium.

## 121. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.

(Eingegangen am 10. März.)

In dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe sind trotz seiner vielseitigen Erforschung doch noch verschiedene Punkte der Aufklärung bedürftig, auf die meine Aufmerksamkeit durch die kürzlich publicirte Arbeit<sup>1)</sup> über Umwandlung der chinoïden Farbstoffbasen in Pseudoammoniumbasen und Pseudoammoniumcyanide geleitet wurde. Dies betrifft erstens die mehrfach sauren echten Farbstoffsalze bezw. Carbinolsalze der Triphenylmethanreihe. Denn obgleich allgemein angegeben wird, dass die von Triamidotriphenylmethan ableitbaren Farb-

<sup>1)</sup> Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278.

basen ausser den einfach sauren, echten Farbstoffsalzen auch noch zweifach saure (meist grüne) und dreifach saure (meist gelbe) Salze bilden, so sind Letztere doch im festen Zustande noch nicht isolirt worden, wie denn überhaupt obige Angabe wohl nur auf dem bekannten Farbenumschlag einer Farbstoffsalzlösung durch successiven Zusatz von Mineralsäure erst in Grün und dann in Gelb beruht. Auch die Existenz der farblosen Carbinolsalze ist wohl nur in ähnlicher Weise indirect nachgewiesen, z. B. durch den bekannten Versuch mit dem Malachitgrün-Leukohydrat (Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol), das mit kalter Salzsäure eine fast farblose Lösung giebt, die sich erst langsam, rascher beim Erwärmen, grün färbt.

Diese Lücke hat ausgefüllt werden können durch Isolirung eines solchen dreifach sauren Farbstoffsalzes und des dazu gehörigen Carbinolsalzes und zwar in der Reihe des Hexamethylvioletts. Hierfür sind zwar die salzsauren Salze nicht geeignet, da sie in der unten anzugebenden Weise erhalten, beim Trocknen sehr leicht Salzsäure verlieren und ihre ursprünglich gelbliche Farbe in eine grüne und schliesslich in eine blaue Farbe verwandeln; wohl aber sind die bromwasserstoffsäuren Salze so beständig, dass sie wenigstens annähernd rein gewonnen und namentlich auch ihr verschiedenes Verhalten in wässriger Lösung charakterisirt werden konnte, wobei zugleich die Umwandlung des Carbinolsalzes in das Farbstoffsalz verfolgt werden kann.

#### Tribromhydrat des Krystallviolet-Leukohydrats (dreifach saures Carbinolsalz), $\text{HO} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{HBr})_3$ .

Die fast weisse, nur schwach bläustichige Carbinolbase wird in einem Gemisch von Aether und Aceton gelöst und im Kältegemisch bei etwa  $-15^\circ$  möglichst trockner Bromwasserstoff eingeleitet. Die zunächst entstandene Fällung war meist schwach bläulich, wurde dann grünlich und nach anhaltendem Einleiten des Bromwasserstoffs schliesslich rein weiss, blieb aber von flockiger Beschaffenheit. Nach dem Absaugen wurde das Salz, namentlich in Berührung mit feuchter Luft, weniger durch Waschen mit absolutem Aether, hellgelb. Wie die meisten derartigen Salze, ist es schwierig gewichtsconstant zu erhalten. Zwei Präparate, die etwa zwei Tage im Exsiccator über Kalk getrocknet waren, enthielten noch etwa 1 pCt. adhären den Bromwasserstoff, waren aber auch noch nicht gewichtsconstant.

Ber. 8HBr 38.5. Gef. 3HBr 39.5, 39.6.

Das frisch gefällte, feuchte, noch fast farblose Salz löst sich bei  $0^\circ$  in Wasser nahezu farblos, das bis zu annähernder Gewichtsconstanz getrocknete Salz mit schwach violetter Farbe und zwar im Vergleich mit dem Farbstoffsalz relativ leicht auf; ein Zeichen, dass es

beim Trocknen zugleich mit dem adhären den Bromwasserstoff auch etwas Constitutionswasser verloren hat. Doch ist diese violette Färbung stets nur schwach; die ursprüngliche, auch in dicken Schichten noch durchsichtige Lösung wird aber bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erwärmen, bis zur Undurchsichtigkeit tief violett.

Tribromhydrat des Krystallviolets,  
 $\text{BrN}(\text{CH}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C} : [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, (\text{HBr})_3.$

Dieses dreifach saure Farbstoffsalz wird ganz analog aus der Carbinolbase, am besten in Chloroformlösung gefällt, wenn man den Bromwasserstoff ohne Kühlung in die erwärmte Lösung einleitet. Das Salz fällt als gelbrothes bis feuerrothes Pulver aus und hält ebenfalls hartnäckig etwas Bromwasserstoff zurück, weshalb die Analyse des kurze Zeit im Kalkexsiccator getrockneten, aber noch nicht gewichtsconstanten Salzes ebenfalls etwa 1 pCt. Bromwasserstoff zu viel ergab.

Ber. 3HBr 39.5. Gef. 3HBr 40.4.

Das Salz nimmt noch tagelang an Gewicht ab; dabei geht der Bromwasserstoffgehalt zurück; es wird also zum Theil zweifach saures Salz gebildet. So war ein zweites Präparat erst nach 10 Tagen gewichtsconstant geworden und enthielt nur noch 36.6 pCt. Bromwasserstoff.

Dieses Farbstoffsalz löst sich im Unterschiede zum Carbinolsalz auch bei 0° in Wasser mit tief violetter Farbe, woraus bereits hervorgeht, dass es durch Wasser weitgehend in das einfach saure, echte Farbsalz wie freie Säure gespalten wird. Damit stimmt überein, dass bekanntlich Hexamethylviolet-Salze erst durch einen starken Ueberschuss concentrirter Säuren grüngelbe Lösungen erzeugen.

Der Zustand beider Salze in wässriger Lösung wurde exact durch Leitfähigkeitsversuche ermittelt, wobei sich zwischen dem dreifach sauren Carbinolsalz und dem dreifach sauren Farbstoffsalz ein viel schärferer Unterschied ergab, als durch die mangelhaften Ergebnisse der Analyse. Das echte, dreifach saure Farbstoffsalz giebt sofort einen constanten Werth, das dreifach saure Carbinolsalz einen viel geringeren Anfangswerth, der jedoch gleichzeitig mit der Zunahme der Farbintensität wächst und entsprechend dem Uebergange in das Farbstoffsalz dann constant wird, wenn er (annähernd) den Werth des dreifach sauren Farbstoffsalzes erreicht hat. Auch charakterisirt sich das Tribromhydrat des Carbinols durch Leichtlöslichkeit, das aus dem Tribromhydrat des Farbstoffs durch Hydrolyse erzeugte Monobromhydrat durch Schwerlöslichkeit, sodass, entsprechend dem allmählichen Uebergange des ersteren Salzes in das letztere aus der nicht zu verdünnten Carbinolsalzlösung beim Stehen das Monobromhydrat des Krystallviolets auskrystallisirt.

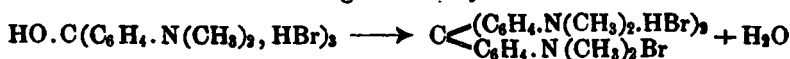
Die Details dieser elektrischen Messungen sind in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Hierbei wurde, was für diesen Versuch gleichgiltig ist, das Farbstofftribromhydrat durch die leichter rein darzustellende Mischung (Krystallviolechlorhydrat + 2 HCl) ersetzt.

Krystallviolet-Trichlorhydrat bei 25°:  $\mu_{256} = 774$ .

Krystallviolet-Carbinol-Tribromhydrat:  $\mu = 471$ .

Das Farbstoffsalz leitet also sehr viel besser (ist viel stärker hydrolysiert) als das Carbinolsalz. Dazu kommt noch, dass die Differenz von ca 300 Einheiten eher zu klein als zu gross ist, da der obige Werth des Carbinolsalzes deshalb zu gross sein muss, weil seine Leitfähigkeit entsprechend seinem in der Lösung erfolgenden Uebergang in Farbstoffsalz sehr rasch steigt. Dies zeigt sich in der folgenden Tabelle, in welcher wegen der Unreinheit des Carbinolsalzes (das 1 pCt. Bromwasserstoff zu viel enthielt) das Wachsthum in Werthen der specifischen Leitfähigkeit  $\lambda$  angegeben werde:

#### Leitfähigkeit des Systems



$$\nu = 261; t = 25^\circ.$$

Zeit	2'	7'	12'	37'	67'	92'	4 Stdn.
$\lambda$	0.0174	0.0200	0.0214	0.0254	0.0278	0.0286	0.0303.

Ein Controllversuch ergab fast dasselbe Resultat. Bei  $\nu = 267$  war  $\lambda$  nach 4 Stunden = 0.0298 und blieb von da ab constant. Berechnet man hieraus, was natürlich nur annähernd genau sein kann, die molekulare Leitfähigkeit zu Anfang und nach Vollendung der Umwandlung, so erhält man:

Anfangswerth (Carbinolsalz)  $\mu_{261} = 452$

Endwerth (Farbstoffsalz)  $\mu = 792$ .

hieraus folgt: Zuwachs in Einheiten = 340; in Procenten 74.1.

Dass der Endzustand wirklich das System (Krystallviolet + 3 HBr) darstellt, wurde auch dadurch bewiesen, dass die obige, durch Mischen von Krystallviolet-Chlorhydrat mit 2 HCl erzeugte Lösung (Krystallviolet + 3 HCl) fast denselben hohen Leitfähigkeitswerth ( $\mu_{256} = 774$ ) ergab.

Aus diesen Bestimmungen ersieht man ferner:

Das Carbinol-Tribromhydrat verhält sich auch elektrisch wie ein normales Triamidotriphenylmethan-Salz, wie sich durch Vergleich mit Messungen Miolati's ergibt:

(HCl)<sub>3</sub>-p-Leukanilin:  $\mu_{256} = 382$ ,

(HCl)<sub>3</sub>-p-Cyanleukanilin:  $\mu_{256} = 420$ ,

(HBr)<sub>3</sub>-Krystallviolet-Carbinol:  $\mu_{261} = 471$  (zu hoch).

Diese Salze zeigen also, entsprechend ihrer Natur als triplrte Anilinsalze, eine Leitfähigkeit, die nur reichlich dreimal so gross ist, wie die des Anilinchlorhydrats ( $\mu_{256} = 122 \times 3 = 360$ ). Jeder Anilinrest verhält sich also analog dem Anilin selbst; er fixirt 1 Mol. Salzsäure und jede so gebildete Ammoniumgruppe,  $C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl$  oder  $C_6H_4.NH_3.Cl$ , erfährt durch Wasser eine zwar beträchtliche, aber doch immer nur partielle Hydrolyse, wie das Anilinchlorhydrat selbst. Das Farbstoff-Tribromhydrat zeigt dagegen einen ganz anderen Charakter; es wird fast völlig gespalten in normal ionisirtes, nicht hydrolysirtes Monobromhydrat und 2 Mol. freie Bromwasserstoffsäure. Dies geht auch aus den folgenden Messungen von Gemischen von Krystallviolet-Chlorhydrat mit 1 und 2 Mol.-Gew. Salzsäure hervor, die also das zweifach, bezw. dreifach saure Salz enthalten sollten, tatsächlich aber fast die additiven Leitfähigkeiten beider Componenten besitzen, also nur Spuren der mehrfach sauren Salze enthalten können:

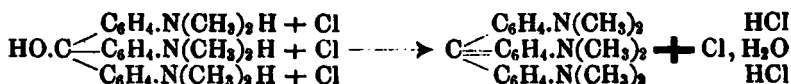
Krystallviolet + 1 HCl bei $v_{512}$ und $25^\circ$ :	$\mu = 94$	}	$353$
»    + 2 »    »    »    »    »    »	$\mu = 447$	}	$327$ .
»    + 3 »    »    »    »    »    »	$\mu = 774$	}	

Die Zuwachse der Leitfähigkeit stehen also hinter der Leitfähigkeit der freien Salzsäure ( $\mu_{512} = 378$ ) nur wenig zurück, zumal hier durch Zufügen eines gleichionigen Elektrolyten (HCl) zu einem Chlorid (RCl) an sich ein Dissociationsrückgang erfolgen muss; derselbe beträgt bei  $0^\circ$  und  $v_{64}$  bei Gemischen (KCl + HCl) etwa 2 pCt. hier, bei  $25^\circ$  und  $v_{512}$ , für (Farbstoffchlorid + HCl) etwa 8—9 pCt. Danach können also, im Gegensatz zu den nur mässig hydrolysirten dreifach sauren Carbinolsalzen, die dreifach sauren Farbstoffsalze in wässriger Lösung bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure nur in minimaler Menge existiren. Das heisst mit anderen Worten:

Die Base des Krystallviolets ist zwar, wie aus meinen früheren Untersuchungen mit G. Osswald folgt, als einsäurige Base dem Kali gleichwerthig, also unvergleichlich stärker als die dem Anilin nahestehende Carbinolbase, aber trotzdem als dreisäurige Base kaum functionsfähig, oder mindestens unvergleichlich schwächer als die Carbinolbase, was schon durch die Messungen Miolati's<sup>1)</sup> in der Rosanilinreihe angezeigt wurde. Während also die drei Anilinreste in den normalen Triamidotriphenylmethanbasen ihre Function im Wesentlichen beibehalten, wird dadurch, dass einer derselben (beim Uebergang in ein Farbstoffsalz) den chinoïden Ammoniumtypus annimmt, den beiden anderen Anilinresten ihr Bindungsvermögen für Säure, also ihre Basicität fast völlig genommen. Es ist also, als ob beim Ueber-

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

gange des Carbinolsalzes in das echte Farbstoffsalz die in ersterem Salze auf die drei Amidogruppen gleichmässig vertheilten, schwach positiven Ladungen sich auf eine einzige concentrirten und diese damit äusserst stark machten, während das Gesamtmolekül dadurch an Bindefähigkeit für 3 Mol. Salzsäure erheblich einbüsst. Diese Verhältnisse lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen, wenn man von der Hydrolyse des ersteren Salzes absieht:



Das echte Triamidderivat vermag also, obgleich es eine schwache Base ist, doch mehr Salzsäure zu binden, als das chinoïde Ammoniumsalz, obgleich diesem eine äusserst starke Base zu Grunde liegt. Die normalen Triamidobasen sind also gewissermaassen dem Aluminiumhydrat, die Farbbasen dem Kalihydrat vergleichbar, wie denn auch 1 Al(OH)<sub>3</sub> gegenüber 3 HCl ein grösseres Bindevermögen zeigt, als 1 NaOH gegenüber 3 HCl, und beim Uebergang von (Al(OH)<sub>3</sub> + 3 HCl) in (NaOH + 3 HCl) ebenso, wie es oben beobachtet wurde, die Leitfähigkeit sehr stark zunehmen würde.

Auffallend ist nur, dass die hiernach anzunehmende Verwandlung einer organischen, zusammengesetzten, Thonerde-ähnlichen Base in ein organisches, zusammengesetztes Kali empirisch durch nichts weiter als durch den Austritt von Wasser erfolgt.

Uebrigens sind diese Gegensätze zwischen Carbinol- und Farbstoff-Salz nicht überall so scharf ausgeprägt, wie in der Reihe des Hexamethylviolets. Sie sind in der des Pararosanilins geringer. Gefunden wurde hier:

(Rosanilin + 3 HCl) bei 25°:  $\mu_{256} = 594$  (Miolati fand 580),  
wonach im Vergleich mit

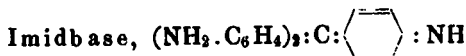
(Krystallviolet + 3 HCl) bei 25°:  $\mu_{256} = 770$

die Leitfähigkeit des Rosanilinsalzes 176 Einheiten geringer, die Hydrolyse also ebenfalls geringer ist. Beim Pararosanilin binden also auch die nicht chinoïden Anilinreste noch erhebliche Mengen Salzsäure. Bei dieser Gelegenheit sei die anscheinend noch nicht bekannte Beobachtung erwähnt, dass sich Krystallviolet und auch Bittermandelölgrün-Chlorhydrat, nicht aber Fuchsinchlorhydrat, in Chloroform so leicht lösen, dass Erstere dadurch sogar aus der wässrigen Lösung weitgehend ausgeschüttelt werden können.

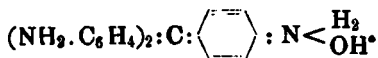
Die zweite, noch offene Frage betrifft die Basen aus Anilinfarbstoffen. Wie ich mit Hrn. Oswald nachgewiesen habe, wird aus einem Farbstoffsalz wie Fuchsin oder Krystallviolet zuerst die echte, constitutiv

unveränderte Ammoniumbase in Freiheit gesetzt, die wasserlöslich, stark alkalisch, farbig und nahezu völlig dissociirt ist. Dieselbe wandelt sich mehr oder minder rasch in die unlösliche, nicht alkalische, farblose, nicht dissociirte Pseudobase, das Carbinol um. Nun findet sich in Nietzki's »Chemie der organischen Farbstoffe« auf S. 119 eine interessante Privatmittheilung Homolka's über die Existenz zweier Rosanilinbasen, wonach sich z. B. aus Pararosanilin oder Neufuchsin durch Kali vor dem Endproduct, dem Carbinol, eine farbige Base bildet, die sich von jenem dadurch unterscheidet, dass sie viel leichter und mit rother Farbe in Aether löslich ist, begierig Kohlensäure anzieht und demgemäss auch aus der feuchten, ätherischen Lösung durch Kohlendioxyd als farbiges Carbonat gefällt wird, während die Carbinolbase hierbei intact bleibt. In dieser Substanz wurde, da sie stärker basisch und ebenfalls noch farbig ist, ebenfalls die echte, chinoide Ammoniumfarbbase vermuthet. Da ich nun aber neuerdings gezeigt habe, dass alle echten Ammoniumbasen von der Stärke und den wesentlichen Eigenschaften des Kalis sind, und die angebliche Aetherlöslichkeit echter Ammoniumhydrate nicht ihnen selbst, sondern den aus ihnen hervorgehenden Pseudobasen zukommt, musste die Deutung der oben erwähnten, farbigen, ätherlöslichen Rosanilinbase Bedenken erregen, zumal gerade auch die echte Rosaniliniumbase als ein sehr starker Elektrolyt nachgewiesen wurde.

Nach meinen Versuchen ist die fragliche, ätherlösliche, direct carbonatbildende Base höchst wahrscheinlich die



also das Anhydrid des echten Rosaniliniumhydrats,



Bei Wiederholung der Homolka'schen Versuche, die mir durch eine freundliche Privatmittheilung des Autors und Ueberlassung reinen Neufuchsin in dankenswerthester Weise erleichtert wurden, konnten die betreffenden Angaben erwartungsgemäss bestätigt, zugleich aber auch etwas ergänzt werden. Während also aus Fuchsin und Neufuchsin durch 1 Mol.-Gew. Natron in stark verdünnter Lösung eine Lösung der Farb-Ammoniumbase, des echten Rosaniliniumhydrats, entsteht, wird durch überschüssiges Alkali ein rother, flockiger Niederschlag gefällt, der sich mit rothgelber Farbe leicht in Aether, Benzol und Aceton löst, und besonders rasch aus der ätherischen Lösung durch Kohlendioxyd als ein dunkelrothes Carbonat niedergeschlagen wird. Diese Lösungen sind jedoch ebenso wenig haltbar wie die feste Base.

In ätherischer Lösung fallen beim Stehen auch bei Ausschluss von Kohlensäure ziemlich rasch rothbraune Flocken nieder, die aus angefärbter Carbinolbase bestehen; nach einigen Stunden ist die Lösung fast entfärbt und die Fällbarkeit durch Kohlensäure verschwunden. Haltbarer ist, sicher in Folge der Abwesenheit von Wasser, die benzolische Lösung, da dieselbe auch nach tagelangem Stehen durch Kohlensäure noch gefällt wird. Auch die freie Base verändert sich in festem Zustande rasch, sei es, dass sie direct durch Abfiltriren oder durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten wird. Die so erhaltene dunkelrothe Substanz scheint schon oberflächlich carbinolisirt zu sein, da sie sich in diesem Zustande nur noch schwer in Aether löst. Trotzdem ist sie anfangs im Wesentlichen noch unverändert, da ihre leichter herzustellende Acetonlösung noch durch Kohlendioxyd gefällt wird. Dagegen verschwindet diese charakteristische Eigenschaft vollständig beim Trocknen, ja sogar dann, wenn die direct ausgefällte Base selbst bei  $0^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in der alkalischen Lösung suspendirt bleibt. Bei dieser ausserordentlichen Unbeständigkeit und grossen Neigung, in die Carbinolbase überzugehen, war eine Analyse dieser Base leider nicht ausführbar, und es konnte nur indirect nachgewiesen werden, dass sie nicht die Ammoniumbase ist, also schwerlich etwas anderes als die Imidbase sein kann.

Erstens dadurch, dass nur aus solchen Triphenylmethanfarbstoffen derartige ätherlösliche Basen durch überschüssiges Alkali gefällt werden, welche nicht völlig alkylirt sind, also noch Ammoniakwasserstoffatome enthalten, also z. B. aus Fuchsin und Neufuchsin; die völlig alkylirten Salze des Bittermandelölgrüns und Krystallviolets, gehen dagegen aus dem Zustande der echten Farbammoniumbase sofort in den der Carbinolbase über. Wären die fraglichen Basen wirklich Ammoniumbasen, so dürfte der obige Unterschied nicht bestehen, da ja, wenn eine Verbindung mit der Gruppe  $\overset{\vee}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \text{OH}$  ätherlöslich wäre, eine solche mit der Gruppe  $\overset{\vee}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  ebenfalls existiren und ätherlöslich sein sollte. Wenn dagegen die ätherlöslichen Basen die durch Anhydrisirung entstandenen Imidbasen mit der Gruppe  $\text{NH}$  sind, so wird der Unterschied sofort erklärlich, da sie sich natürlich nur aus den Farbbasen mit der Gruppe  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ , nicht aber aus denen mit der Gruppe  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  bilden können.

Zweitens ergibt sich die Unmöglichkeit, dass die fraglichen ätherlöslichen Basen echte Ammoniumhydrate sind, daraus, dass die aus 1 Mol.-Gew. Fuchsin oder Neufuchsin + 1 Mol.-Gew. Natron entstehende Lösung, in der ich die Existenz der echten Ammoniumbase nachgewiesen habe, beim Ausschütteln mit Aether in der ätherischen



Schicht höchstens kleine Mengen Carbinolbase, aber von der durch Kohlensäure fällbaren Base garnichts enthält. Erst nach weiterem Zusatz überschüssigen Alkalis trat die rothe Fällung auf, die dann mit Aether ausgeschüttelt und durch Kohlensäure gefällt werden konnte.

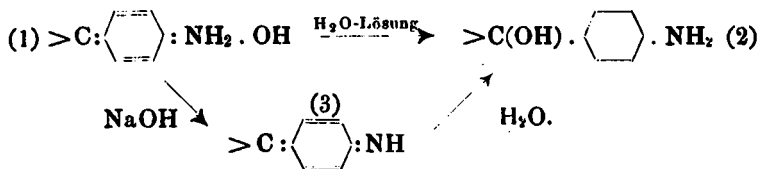
Nach diesen Versuchen existiren also drei, aus Rosanilinfarbstoffen entstehende, verschiedene Basen:

1. Echte Farbammoniumbasen; farbig, ätherunlöslich. Nur in wässriger Lösung existirend, vom Dissoziationsgrade der Alkalien und des Tetramethylammoniumhydrats, also sehr starke, aber im Wesentlichen einsäurige Basen.

2. Pseudoammoniumbasen; die längst bekannten Carbinole, also farblos und ätherlöslich. Anilinähnliche, schwache, dreisäurige Basen; Salze ebenfalls farblos, aber langsam in die Farbstoffsalze übergehend. Carbonate nicht existenzfähig.

3. Imid- oder Anhydrid-Basen; farbig und ätherlöslich. Mit Säuren, auch mit Kohlensäure, sofort die Farbstoffsalze regenerirend.

Die Bildung der drei Basen aus den Farbstoffsalzen und ihre Uebergänge erfolgen so: Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch 1 Mol.-Gew. Natron primär die echte Farb-Ammoniumbase (1); dieselbe isomerisirt sich in wässriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase (2) und anhydrisirt sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase (3), die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisirt:



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schumann meinen besten Dank ab.