

Mittheilungen.

514. Hugo Weil: Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase. (Erwiderung.)

(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass die »rothe Rosanilinbase«, welche Hr. v. Georgievics durch Fällung von kalter, verdünnter Fuchsinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge erhalten zu haben glaubt ²⁾, nichts weiter ist, als ein Gemenge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin, als färbendem Bestandtheil, welch' Letzteres unzersetzt mit ausfällt.

Dass die Fällung aus Fuchsin »bestehen soll«, wie Hr. v. G. mir in seiner neuen Abhandlung ³⁾ unterstellt, ist von mir nie ausgesprochen worden.

In dieser Abhandlung kommt Hr. v. G. auf seine frühere } Behauptung zurück; und da die Letztere Aufnahme in die Literatur gefunden hat ⁴⁾, sehe ich mich veranlasst, nochmals auf den Gegenstand einzugehen.

Ich gebe nachfolgende Zahlen: 1. 3.5 g synthetisches, wasserbad-trocknes Parafuchsin (von 10.5 pCt. Salzsäuregehalt) ⁵⁾, entsprechend $\frac{1}{100}$ g-Mol. Salzsäure, wurden in 1.8 L Wasser heiss gelöst; die Lösung wurde auf 18° abkühlen gelassen, bei dieser Temperatur filtrirt (kein Rückstand), mit 10.5 ccm Normalnatron (d. i. 5 pCt. mehr, als zur Bindung der Salzsäure erforderlich) versetzt und 48 Stunden bei einer Temperatur von 18 — 24° stehen gelassen. Die Bedingungen waren also für Vollendung der doppelten Umsetzung gewiss; nicht ungünstig gewählt. Nach 48 Stunden wurde die Fällung abgeseugt, mit etwas Wasser gewaschen, erst auf Thon und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Rothes Pulver wiegt ca. 2.7 g; frei von Asche. Dasselbe enthielt nicht weniger als 0.55 pCt. Salzsäure, was einem Fuchsingehalt von 5.3 pCt. gleichkommt.

2. 3.2 g gewöhnliche Rosanilinbase wurden mit 10 ccm Normal-salzsäure in 1.8 L Wasser in Lösung gebracht und wie bei 1.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1541 und 2677. ²⁾ Monatsh. für Chem. 17, 4.

³⁾ Monatsh. für Chem. 21, 407.

⁴⁾ Chem.-Zeitung 29, 883.

⁵⁾ Die Chlorbestimmungen wurden durch Schmelzen der Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Natriumsuperoxyd und S- und Titration mit Silber- und Rhodan-Lösung ausgeführt

In jedem einzelnen Falle wurde die Abwesenheit von Cyanverbindungen nach dem Schmelzen constatirt.

behandelt. Gewicht des Niederschlages ca. 2.7 g. Salzsäuregehalt der saurefreien Fällung 0.91 pCt., was bei Annahme von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Rosanilin, 8.4 pCt. Fuchsin entspricht.

Beim Auskochen dieser »rothen Basen« mit Wasser geht natürlich das Fuchsin in Lösung; es hinterbleibt gewöhnliche Base, und man kann durch Prüfung des fuchsinrothen Filtrats mit Salpetersäure und Silbernitrat qualitativ den Nachweis führen, dass nicht eine rothe Base, sondern deren Chlorhydrat -- Fuchsin -- in Lösung gegangen ist.

Mag man nun die Menge der Natronlauge, die Temperatur, die Verdünnung etc. variiren, wie man will, man wird in all' den Fällen, in denen der Niederschlag roth ausfällt, Salzsäure, d. h. Fuchsin, qualitativ nachweisen können.

Die rothe Farbe der »Base« steht und fällt mit deren Fuchsingehalt.

(Der Nachweis der Salzsäure gelingt leichter in der eben beschriebenen Weise, als nach meiner früheren Angabe ¹⁾, weil dort die Erscheinung durch die grosse Menge mitgelösten Farbstoffes getrübt wird.)

Gegenüber diesen, mit geringer Mühe festzustellenden und nun auch durch Zahlen unterlegten Thatsachen, die für den Farbenchemiker nichts Ueberraschendes haben und mit den physikalischen Constanten harmoniren, erscheint es nicht begreiflich, wie Hr. v. G. seine Behauptung aufrecht erhalten kann, nachdem er es unterlassen hat, den einzigen unanfechtbaren Beweis gegen meine Einwendungen durch Isolirung einer fuchsinfreien rothen Base zu führen.

Für Hrn. v. G. war der Nachweis der Rosaniliniumbase durch Hantzsch und Osswald ²⁾ der »Anlass, einige weitere Erfahrungen über diese Substanz mitzuthellen« ³⁾.

Die Ausführungen des Hrn. v. G. beziehen sich aber gänzlich auf diese Substanz, d. h. auf die nur in wässriger Lösung vorübergehend existirende Rosaniliniumbase, sondern auf seine vermeintliche, feste, rothe Base, deren Existenz auch auf Grund jener Abhandlung eher zu verneinen ist.

Hr. Prof. Hantzsch ⁴⁾ selbst glaubt mit der Existenz der Rosaniliniumbase in wässriger Lösung und in dissociirtem Zustande, auch deren Nichtexistenz im festen Zustande und in indifferenten Lösungsmitteln nachgewiesen zu haben.

Indem ich hiermit die Discussion über die Existenz einer festen rothen Rosanilinbase wohl als geschlossen erachten kann, muss ich bezweifeln, dass aus den Versuchen, die Hr. v. G. nenerdings anführt,

¹⁾ Diese Berichte 29. 1542.

²⁾ Diese Berichte 33, 285.

³⁾ loc. cit. S. 407.

⁴⁾ Privatmittheilung.

überhaupt auch nur eine constitutionelle Verschiedenheit frisch gefällter und gewöhnlicher Rosanilinbase zu folgern ist.

Dass eine Base erst flockig ausgefällt und später krystallinisch wird, und dass die flockige Form in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als die krystallinische, das sind, wie der Chemiker weiss, so gewöhnliche Erscheinungen, dass man hieraus keine weitgehenden Schlüsse ziehen kann.

Als besonders charakteristisch führt Hr. v. G. mehrfach an, dass sich frisch gefällte Rosanilinbase in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe löst, gewöhnliche Base farblos. (S. 407—408.)

Ich bemerke dazu, dass ich unter den mir zugänglichen Proben gewöhnlicher Rosanilinbase keine farblos lösliche gefunden habe. Die Lösung in organischen Solventien war immer orangegelb. Sollte Hrn. v. G. die Lösung der frisch gefällten Base intensiver gefärbt erscheinen, so erklärt sich dies naturgemäss, wenn er sich der an gleicher Stelle von ihm angeführten Thatsache erinnert, dass ja die Lösung der frisch gefällten Base, nach seinen eigenen Bestimmungen, 10-mal so viel Substanz enthält, und dass die Intensität einer Färbung doch auch von der angewandten Substanzmenge abhängt.

Im nächsten Satze (S. 408) bespricht Hr. v. G. ohne bestimmte Zahlenangaben die Entstehung von Triamidotriphenylcarbinol, welches die alkalische Reaction der Natronlauge neutralisiren soll. Eine erstaunliche Leistung für ein solches Carbinol, wenn man bedenkt, dass die Natriumsalze der Phenole, der Kohlensäure etc. noch alkalisch reagiren. (Die Möglichkeit der theilweisen Bildung eines Natriumsalzes¹⁾ bleibt hierdurch unberührt.)

Wäre das Carbinol wirklich eine so starke Säure, so wäre die Existenz einer farblosen Rosanilinbase unbegreiflich, da sie sich überwiegend in »rosanilinsaures Rosanilin«²⁾ umlagern müsste.

Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung bezeichnet Hr. v. G. die von mir beschriebene doppelte Umsetzung³⁾ zwischen kohlen-saurem Rosanilin und Kochsalz zu salzsaurem Rosanilin und Soda als auf einem Irrthum beruhend, da es ihm nicht gelungen ist, sich von der alkalischen Reaction der entstandenen verdünnten Sodalösung zu überzeugen.

Dem gegenüber constatire ich Folgendes: Eine Lösung von Rosanilincarbonat entfärbt sich durch Aussalzen mit chemisch-reinem Kochsalz fast völlig. Die Flüssigkeit giebt dann, wenn sie concentrirt, d. h. durch längeres Einleiten von Kohlensäure nicht über 50° hergestellt war, auf rothem Lakmuspapier eine blaue Reaction. In anderen

¹⁾ Diese Berichte 29, 205.

²⁾ Monatsh. für Chem. 21, 411.

³⁾ Diese Berichte 29, 2678.

Fällen erscheint erst eine schwach violette Zone (in Folge einer geringen Menge in Lösung verbliebenen Farbstoffs), deren Auslauf nach kurzer Zeit rein blaue Farbe zeigt.

Nach Hrn. v. G.'s Angaben giebt dünne Fuchsin-Lösung für sich allein auf rothem Lakmuspapier einen violetten Fleck¹⁾. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass der durch dünne Fuchsin-Lösung hervorgerufene, rein rothe Fleck sich auf's Deutlichste von der angeführten alkalischen Bläuung unterscheidet.

Wem die — übrigens unverkennbare — alkalische Reaction noch nicht genügend deutlich erscheint, der möge die beim Versuch erhaltene dünne Sodalösung durch Eindampfen concentriren. Es wird denn auch der Uneingeweihteste erkennen, dass der Irrthum nicht auf meiner Seite liegt.

Auf die weiteren Versuche des Hrn. v. G. einzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor; ich überlasse es den HHrn. Fachgenossen, sich ein Urtheil darüber zu bilden.

Basel, im November 1900.

515. M. Gomberg: Ueber die Darstellung des Triphenylchlor-methans.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. R. Stelzner.)

In grösseren²⁾ sowohl wie in kleineren Lehrbüchern der organischen Chemie findet sich im Allgemeinen die Angabe, dass, wenn Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt wird, Triphenylmethan das Hauptproduct der Reaction ist. Diese Angabe ist völlig irrthümlich.

Friedel und Crafts, welche als Erste diese Reaction studirten³⁾, berichteten, dass sie auf diesem Wege Tetraphenylmethan erhielten. E. und O. Fischer⁴⁾ konnten dieses Resultat nicht bestätigen, da sie aus dem Reactionsproduct lediglich Triphenylmethan isoliren konnten. Man muss annehmen, dass sie die Reaction analog wie bei der Darstellung des Triphenylmethans aus Chloroform durchführten, d. h. dass sie das von Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol befreite Product bei der hohen Temperatur von 200—360° der fractionirten (Destillation unterwarfen. Später fanden Friedel und Crafts⁵⁾, dass die Resultate je nach der Art des Verfahrens verschieden sind; als

¹⁾ loc. cit. S. 409.

²⁾ Vergl. auch Beilstein's Handbuch, II, 287 (3. Aufl.).

³⁾ Compt. rend. 1877, 1453.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 194, 254.

⁵⁾ Ann. de chim. phys. 1884, I, 497.