

Mittheilungen.

598. Karl Dürschnabel und Hugo Weil:

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Theoretischer Theil.

Trotzdem die fuchsinschweflige Säure schon seit längerer Zeit bekannt ist, finden sich in der Literatur nur spärlich exacte Angaben über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Rosaniline und ihre Derivate. Die ersten genaueren Mittheilungen über diesen Gegenstand finden sich in einer Veröffentlichung von Hantzsch und Osswald¹⁾. Die Substanzen, welche die genannten Forscher erhalten haben, waren keine normalen Salze der Basen, was auch der bisher geltenden Auffassung von der Structur der Rosanilinsalze als Abkömmlinge eines Chinons gut entspricht. Es war begreiflich, dass die schweflige Säure, der ja im allgemeinen eher die Eigenschaft zukommt, Chinone unter Reduction in Benzolkern zu verwandeln, nicht umgekehrt aus einem Benzolkern ein Chinonderivat erzeugen würde. Nachdem in letzter Zeit aber in Folge der hochinteressanten Untersuchungen von v. Baeyer die *p*-Chinonnatur der Triphenylmethanfarbstoffe nicht als völlig sicher zu betrachten ist²⁾ (worüber auch Hantzsch eine Publication ankündigt³⁾), erschien es uns nicht ohne Interesse, die Versuche von Hantzsch und Osswald ergänzend zu bearbeiten. Wir haben dabei die überraschende Beobachtung gemacht, dass die schweflige Säure sich mit *p*-Rosanilin zu Substanzen verbindet, welche die Zusammensetzung normaler Salze besitzen, und zwar haben wir ein saures Sulfit isoliren können, das schwach rosa ist, dem Carbinoltypus entspricht und die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}N_3O + H_2SO_3$ hat; dasselbe ist vortreflich krystallisirt und sieht äusserlich einer gut krystallisirten Rosanilinbase zum Verwechseln ähnlich. Die wässrige Lösung dieses sauren Sulfites wird durch Zusatz eines Aldehyds gefärbt. Durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung oder besser durch Kochen mit Wasser erhält man ein neutrales Rosanilinsulfit, das, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2SO_3$ (ohne Krystallwasser) zeigt. Die Substanz bildet prächtige Krystalle

¹⁾ Diese Berichte 33, 278 [1900].

²⁾ Diese Berichte 38, 569 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 2154 [1905].

mit grünem, metallischem Reflex; sie ist der ausgesprochene Typ eines chinoïden Salzes. Neben diesen beiden Substanzen haben wir, wie im experimentellen Theil gezeigt wird, noch einen dritten farblosen Körper erhalten können, der die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3$, $H_2SO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ zeigt und den wir als der Klasse des von Hantzsch und Oswald zuerst beschriebenen Leukosulfosäuren zugehörig betrachten, da er sich in verdünnter Sodalösung für einen Augenblick klar auflöst (siehe experimenteller Theil).

Die Bildung eines normalen chinoïden Salzes aus *p*-Rosanilin und schwefliger Säure scheint uns mit der bisherigen Theorie des Uebergangs der farblosen Rosanilinbase in gefärbte Salze wenig vereinbar, weil auf Grundlage dieser Theorie die schweflige Säure ja einen Benzolkern in einen Chinokern überführen müsste. Die Annahme, dass in diesem Falle die reducirenden Eigenschaften der schwefligen Säure ihrer Acidität gegenüber zurücktreten, wird eher als eine kurze Beschreibung des Vorganges, denn als eine Erklärung desselben erscheinen, umsomehr, als unsere weiteren Untersuchungen in der Reihe der Azinfarbstoffe gezeigt haben, dass die Wirkung dieser Säure anderen starken Farbstoffbasen gegenüber keine salzbildende, sondern eine reducirende ist.

Bis jetzt haben nur diejenigen Farbstoffe, welche schon vor der Publication von Kehrman¹⁾ als orthochinoïd betrachtet wurden, gleich dem Rosanilin der Reduction durch schweflige Säure widerstanden. So z. B. bildet das Safranin ein Sulfit, welches wie das des Rosanilins auch bei andauernder Einwirkung der Säure in der Wärme nicht reducirt wird.

Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse noch eingehender zu studiren.

Experimenteller Theil.

1. Saures Sulfit des *p*-Rosanilins.

1 g *p*-Rosanilin wird in ca. 40 ccm Wasser suspendirt und gasförmige schweflige Säure bis zur vollständigen Lösung eingeleitet (die Lösung besitzt eine orangegelbe Farbe); hierauf wird die überschüssige schweflige Säure durch Kochen bis zum Eintritt der Rothfärbung verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das saure Sulfit des *p*-Rosanilins in prächtigen, schwach roth gefärbten Krystallen ab, welche abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Das saure Sulfit des *p*-Rosanilins ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; beim Erhitzen auf 90° geht es in das chinoïde Salz über, indem es das Carbinolwasser verliert.

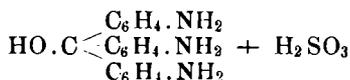
¹⁾ Ann. d. Chem. 322, 1.

Der Gewichtsverlust für 0.4328 g Substanz, welche bei 90° getrocknet wurde, betrug 0.0230 g.

Ber. 1 H₂O 4.65. Gef. 1 H₂O 5.31.

Bei höherem Erhitzen entweicht schweflige Säure, und das saure Sulfit geht in das nachher zu beschreibende neutrale Sulfit über.

Die Analyse des sauren Sulfites des *p*-Rosanilins lieferte Resultate, welche der Formel



entsprechen.

0.1841 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.0899 g H₂O, 0.1105 g Ba SO₄¹⁾.

Ber. C 58.91, H 5.42, S 8.26.

Gef. » 58.63, 58.95, » 5.46, 5.52, » 8.27.

2. Neutrales Sulfit des *p*-Rosanilins.

Das unter 1. beschriebene saure Sulfit wird in der 40—50-fachen Menge Wasser suspendirt und aufgeköcht, wobei es unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit in metallisch grün glänzende Krystalle übergeht. Man saugt noch heiss ab, wobei neutrales Sulfit des *p*-Rosanilins hinterbleibt.

Das neutrale Sulfit des *p*-Rosanilins ist sehr beständig; es zeigt beim Erhitzen im Oelbade auf 160° keinerlei Veränderung und wird auch durch anhaltendes Kochen mit Natriumcarbonatlösung nicht merklich zersetzt; heisse Natronlauge dagegen führt es in Rosanilin über. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf die Formel (C₁₉H₁₇N₃)₂H₂SO₃ stimmen.

0.1381 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1866 g Sbst.: 0.4736 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 0.0718 g BaSO₄.

Ber. C 69.51, H 5.49, S 4.88.

Gef. » 69.31, 69.21, » 5.64, 5.52, » 5.22.

3. Triamino-triphenylcarbinol-leukosulfosäure.

1 g *p* Rosanilin wird in möglichst wenig Wasser suspendirt und gasförmige schweflige Säure eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach längerem Stehen scheidet sich die Sulfosäure in schwach gelb gefärbten, feinen Krystallen aus. Sie krystallisirt mit 3½ Mo-

¹⁾ Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Dennstedt ausgeführt.

lekeln Krystallwasser, welches sie zum Theil beim Liegen leicht abgibt.

Die Analyse des frischen Präparates der Sulfosäure mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser lieferte folgende Werthe:

0.0950 g Sbst.: 0.1845 g CO₂, 0.0545 g H₂O.
 $C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 52.78, H 6.02.
 Gef. » 52.96, » 6.43.

Die Analyse eines älteren Präparates, welches längere Zeit aufbewahrt wurde, lieferte folgende Zahlen:

0.2036 g Sbst.: 0.4116 g CO₂, 0.1053 g H₂O, 0.1124 g BaSO₄.
 $C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 55.07, H 5.79, S 7.73.
 Gef. » 55.13, » 5.79, » 7.56.

Zum Unterschied von dem beschriebenen sauren Sulfit des *p*-Rosanilins geht der hier beschriebene Körper in sehr verdünnter Lösung beim Behandeln mit Soda für einen Moment in Lösung, um dann ebenfalls das neutrale Sulfit abzuscheiden.

Anschliessend an die Betrachtungen der Rosanilinbase beschreiben wir noch das Verhalten der Krystallviolett- und der Malachitgrün-Base gegenüber schwefliger Säure¹⁾.

Krystallviolettbase und schweflige Säure.

1 g Krystallviolettbase wird in möglichst wenig Wasser suspendirt und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet, bis Lösung eingetreten ist. Nach längerem Stehen scheidet sich das Einwirkungsproduct in schwach violett gefärbten, schönen Krystallen ab. Der Körper krystallisirt mit Krystallwasser, welches er beim Liegen ziemlich leicht verliert; dabei erfolgt allmählich der Uebergang in das chinoides Salz, was sich durch intensive Färbung der Substanz zu erkennen giebt.

0.1444 g Sbst.: 0.3203 g CO₂, 0.0908 g H₂O, 0.0773 g BaSO₄.
 $C_{25}H_{31}N_3SO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 60.24, H 7.22, S 7.47.
 Gef. » 60.49, » 7.04, » 7.34.

Malachitgrünbase und schweflige Säure.

Die Darstellung und das Verhalten des Einwirkungsproductes der schwefligen Säure auf die Malachitgrünbase sind analog dem Körper aus Krystallviolettbase und schwefliger Säure. Die Substanz bildet in frischem Zustande schwach grün gefärbte Krystalle, welche sich nach und nach intensiver grün färben.

¹⁾ Da wir in beiden Fällen nur je ein farbloses Einwirkungsproduct isoliren konnten und nicht wie beim *p*-Rosanilin deren zwei, so wollen wir einstweilen unentschieden lassen, ob hier ein Salz oder die Leukosulfosäure vorliegt.

0.2027 g Sbst.: 0.4594 g CO₂, 0.1214 g H₂O.

C₂₃H₂₆N₂SO₃ + 2¹/₂ H₂O. Ber. C 60.65, H 6.81.

Gef. » 60.47, » 6.56.

0.2125 g Sbst.: 0.5005 g CO₂, 0.1242 g H₂O, 0.1135 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂SO₃ + H₂O. Ber. C 64.48, H 6.54, S 7.47.

Gef. » 64.23, » 6.55, » 7.29.

Die Einwirkungsproducte der schwefligen Säure auf Violett- und Grün-Base gehen beim Behandeln mit Soda auch zunächst in chinoide Körper über, denen aber bald die weitere Zersetzung unter Bildung der freien Base nachfolgt. In ähnlicher Weise verhalten sie sich beim Kochen mit Wasser. Wegen dieser geringen Beständigkeit der chinoïden neutralen Sulfite haben wir von einer Reindarstellung derselben absehen müssen.

München, Chem. Laboratorium H. Weil.

599. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die zweite räumlich isomere Komponente der Allozimmtsäure.

(Eingeg. am 10. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie vor kurzem mitgetheilt¹⁾, erhält man beim Zusammenbringen von Allozimmtsäure mit Brucin in absolut-alkoholischer Lösung zwei in ihrer Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften verschiedene isomere Brucinsalze der Formel: C₉H₈O₂, C₂₃H₂₆N₂O₄. Das schwerer lösliche, leicht in krystallinischer Form zu erhaltende Salz vom Schmp. 151° gab bei der Zersetzung eine Säure, welche nach ihrer Löslichkeit in niedrig siedendem Petroläther, nach ihrem Schmp. 58–59°, vor allem aber nach der krystallographischen Messung des Hrn. Dr. Soellner identisch ist mit der früher von Liebermann²⁾ beschriebenen Isozimmtsäure aus der Cocapflanze. Die Krystalle dieser Säure zeigen einseitig rechts liegende Flächen.

Das zweite, leichter lösliche Brucinsalz, welches als dicker Syrup bei der Verdunstung des Alkohols zurückbleibt, wurde gleichfalls zusammen mit Hrn. Allen untersucht. Beim Trocknen im Exsiccator erhält man dieses Salz schliesslich als eine zerreibliche Masse. Hier und da schieden sich aus dem Syrup Krystalle ab, die den Krystallen des ersten Salzes ähnlich sind, sich aber doch in Bezug auf bestimmte Flächen von diesem scharf unterscheiden. Wenn es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, den Syrup vollständig krystallinisch zu er-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2562 [1905].

²⁾ Diese Berichte 23, 141 [1890].