

bene verunreinigte Hexaphenyläthan ist, das nicht durch Einwirkung des Benzophenons, wohl aber durch Einwirkung von etwas unverändert gebliebenen Triphenylchlormethan, auf dessen Magnesiumverbindung entstanden ist.

### 673. Julius Schmidlin:

#### Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe.

[Aus dem chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 22. November 1906.)

Die Rosaniline lassen sich mittels rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden Sulfosäuren verwandeln; die Leukaniline scheinen dagegen von der rauchenden Schwefelsäure in ganz anderer Weise angegriffen zu werden, indem neuartige, schöne, blaue Farbstoffe entstehen, die wegen ihrer Lichtempfindlichkeit weniger praktische Bedeutung haben, als theoretisch von Interesse sind.

Nach dem Wortlaut des betreffenden Patents<sup>1)</sup> der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning waren aber nur die Homologen des *p*-Leukanilins, also Triaminodiphenyltolylmethan (Leukanilin), Triaminoditolylphenylmethan und Triaminotritolylmethan dieser Umwandlung in die blauen Farbstoffe fähig.

Es liess sich nun zunächst feststellen, dass auch das *p*-Leukanilin selber den entsprechenden blauen Farbstoff beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure liefert, wenn auch in sehr geringen Mengen. Mit Zunahme der Tolyreste in den Leukanilinen wachsen auch die Ausbeuten und erreichen ihren Höhepunkt bei der Behandlung des Triaminotritolylmethans (Leukobase des Neufuchsins).

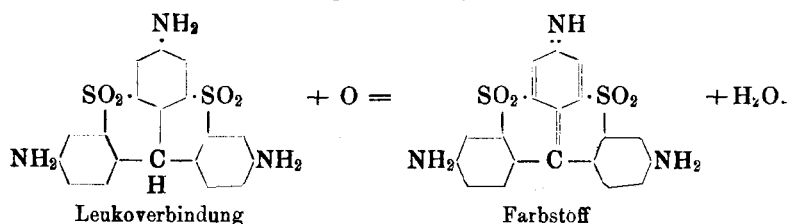
Diese blauen, schwer löslichen Farbstoffe von basischer Natur bilden sich nur bei längerer Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur. Hierbei lässt sich die theilweise Bildung von leicht löslichen Sulfosäuren der blauen Basen nicht vermeiden, während bei erhöhter Reactionstemperatur ausschliesslich Sulfosäuren gebildet werden.

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure von 60—80 pCt. Anhydridgehalt bedingt den Eintritt zweier Sulfongruppen in die Leukaniline, wobei zunächst Leukokörper entstehen, die dann am besten auf elektrolytischem Wege zu dem schwer löslichen blauen,

<sup>1)</sup> D. R. P. 100556; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation V, 191 (1901).

sich krystallinisch abscheidenden, kupferglänzenden Farbstoff oxydiert werden.

Am naheliegendsten erscheint die Auffassung dieser Farbstoffe als Derivate des Thioxanthens, wie schon Friedländer<sup>1)</sup> angenommen hatte, als man für diese Körper und die entsprechende Leukaniline noch die Zusammensetzungs-differenz von Schwefelsäureanhydrid für die richtige hielt. Entsprechend den beiden vorhandenen Sulfongruppen, müsste auch der Thioxanthenring doppelt auftreten, wie dies zum Ausdruck kommt, wenn die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure folgendermaassen formuliert wird:



Obschon die blauen Farbstoffe, für die ich die Bezeichnung Rosanilinsulfone vorschlage, den Charakter der Rosanilinfarbstoffe beibehalten haben — sie sind einsäurige Basen —, weichen sie von den Rosanilinen in verschiedener Beziehung nicht unbeträchtlich ab.

Es erscheinen einmal in diesen Farbstoffen durch Eintritt der beiden Sulfongruppen die basischen Eigenschaften so sehr abgeschwächt, dass die Farbbasen im Gegensatz zu den Rosanilinen<sup>2)</sup> keine dreisäurigen, sondern nur noch einsäurige Salze zu bilden vermögen. Sodann haben zwei von den drei Amidogruppen eine beträchtliche Lockerung erfahren: sie werden beim Kochen mit starker Salzsäure abgespalten, während die Sulfongruppen in  $\text{SO}_3\text{H}$ -gruppen umgewandelt werden, die Base somit zur Säure wird.

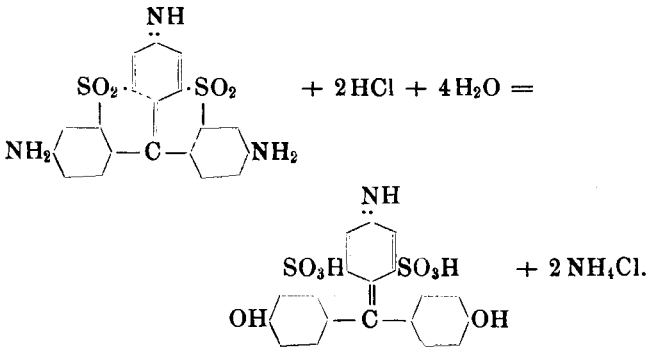
Die Rosaniline selber erleiden beim sehr langandauernden Kochen mit Salzsäure eine geringe Spaltung, wobei aber, wie Wichelhaus<sup>3)</sup> gezeigt hat, der Triphenylmethancomplex selbst angegriffen wird und Derivate des Diphenylmethans und des Benzols als Spaltungsstücke auftreten. Diese Art der Spaltung sollte deshalb zur Aufklärung der Constitution der blauen Rosanilinsulfone verwendet werden, allein die Wir-

<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation V, 179 (1901).

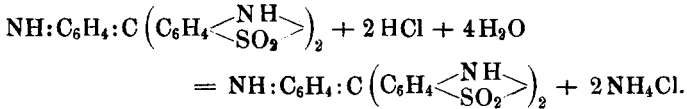
<sup>2)</sup> Compt. rend. 138, 1508 [1904]; Ann. chim. et phys. [8] 7, 207 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 108 [1886].

kung der kochenden Salzsäure beschränkt sich auf die erwähnte Aufspaltung zweier Amidogruppen und Sprengung der Thioxanthenringe:



Diese starke gegenseitige Beeinflussung der Sulfon- und Amido-Gruppen liesse sich allenfalls auch durch eine Formel illustriren, welche einem Sulfimidobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{NH} \rangle_{\text{SO}_2}$  ähnlich sich aufbaut, und die Aufspaltung mittels kochender Salzsäure würde dann leichter verständlich:



Dem entgegen steht aber die Thatsache, dass die wirklichen Sulfimidobenzole, da deren vermeintliche Vertreter sich als Nitrodiphenyldisulfide<sup>1)</sup> herausgestellt haben, noch nicht dargestellt sind und deshalb eine Vergleichung mit den blauen Farbstoffen nicht durchführbar ist. Andererseits lassen sich diese blauen Farbstoffe anscheinend diazotiren, sodass man wenigstens das Vorhandensein zweier freier Aminogruppen annehmen sollte.

Während sich die Rosaniline in farblose Trisdiazoniumverbindungen umwandeln lassen, werden beim Behandeln dieser blauen Farbstoffe mit salpetriger Säure offenbar nur zwei von den drei Aminogruppen angegriffen, und es entstehen violett gefärbte Lösungen, die nach dem Zersetzen durch Licht oder Wärme unter Stickstoffentwicklung Produkte liefern, die nur noch ein Stickstoffatom enthalten; sie scheinen mit den beim Kochen mit Salzsäure erhaltenen identisch zu sein.

Beim Diazotiren erhielt man wahrscheinlich den folgenden violett gefärbten Körper, der sich dann zersetzt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21. 1099 [1888].



### Darstellung der Leukaniline.

Ausser dem gewöhnlichen Fuchsin wurden auch *p*-Fuchsin und Neufuchsin, für deren Ueberlassung auch an dieser Stelle den Höchster Farbwerken bestens gedankt sei, in die entsprechenden Leukobasen übergeführt. Beim Reduciren mit Zinkstaub erhält man aber beim nachherigen Ausfällen mit Ammoniak oder mit concentrirter Salzsäure stets Producte, die ziemlich viel Asche enthalten. Die Leukosalze des Rosanilins und *p*-Rosanilins wurden deshalb nach der Methode von E. und O. Fischer wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Auf diese Weise wurden die Chlorhydrate des Leukanilins fast ganz aschefrei erhalten. Für die Reinigung des salzsauren Triaminotritolymethans (Leukobase des Neufuchsins) ist diese Methode wegen der zu grossen Löslichkeit des Salzes nicht gut verwendbar. Diese Leukobase ist aber zum Unterschied von Leukanilin und *p*-Leukanilin ziemlich leicht löslich in heissem Benzol. Die Lösung des salzsauren Triaminotritolymethans wurde deshalb mit concentrirtem Ammoniak versetzt und die gefällte Base abfiltrirt, getrocknet und dann mit heissem Benzol extrahirt. Aus den Benzollösungen schied sich dann die reine Leukobase ab, die durch Uebergiessen und Zerreiben unter verdünnter Salzsäure in das reine Chlorhydrat verwandelt wurde.

#### Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Triaminotriphenylmethan (*p*-Leukanilin).

In dem schon erwähnten Patente<sup>1)</sup> sind nur die Homologen des *p*-Leukanilins als zur Bildung der blauen Farbstoffe befähigt, aufgeführt. Es konnte nun festgestellt werden, dass bei sehr lange andauernder Einwirkung sich auch entsprechende Derivat des *p*-Leukanilins erhalten lässt, wenn auch in sehr geringer Ausbeute.

26 g trocknes, salzsaures *p*-Leukanilin wurden in 250 g rauchende Schwefelsäure von 60 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und in einer verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Verlauf eines Monats wurde die Säure mit 500 g Eis und mit 500 g Wasser verdünnt.

Die roth gefärbte, filtrirte Lösung wurde dann unter Benutzung eines Thondiaphragmas der anodischen Oxydation unterworfen, wobei die röthliche Flüssigkeit sich zuerst violett und dann blau färbt unter Abscheidung kleiner, kupferglänzender Kryställchen. Nach einigen Stunden ist der blaue Farbstoff abgeschieden und die Oxydationswirkung greift nun auf das unverändert gebliebene *p*-Leukanilin über, sodass nunmehr eine intensiv fuchsinroth gefärbte Lösung entsteht.

Es wurden auf diese Weise 3 g von dem blauen, krystallinischen Farbstoff gewonnen, also 12 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Kryställchen sind von violettrother Oberflächenfarbe und sehr schwer löslich in Wasser, löslicher in verdünnten Säuren, sehr leicht in con-

<sup>1)</sup> D. R. P. 100556; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. V, 191 [1901].

centrirter Salzsäure mit brauner Farbe löslich. Durch Alkalien wird die tiefbraun gefärbte Base ausgefällt.

Schwefelsaures *p*-Rosanilindisulfon,  
 $[C_{19}H_{14}N_3(SO_2)_2]_2 \cdot SO_4 + H_2O$ .

Das bei 100° getrocknete schwefelsaure Salz ergab unter Berücksichtigung des geringen Aschegehaltes folgende Analysenzahlen:

0.1240 g Sbst.: 0.0015 g Asche. — 0.1685 g Sbst.: 0.2938 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.0979 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 729 mm). — 0.2061 g Sbst.: 0.2522 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>13</sub>S<sub>5</sub>. Ber. C 48.51, H 3.19, N 8.63, S 17.05.  
 Gef. » 47.75, » 3.23, » 8.04, » 17.07.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur bilden sich Sulfosäuren der blauen Farbstoffe und zwar entsteht beim Leukanilin die Trisulfosäure des vorstehend beschriebenen blauen Farbstoffs, der *p*-Rosanilindisulfon genannt sein möge.

30 g des trocknen, salzsauren *p*-Leukanilins wurden allmählich in 200 g rauchende Schwefelsäure von 60 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und während 2 $\frac{1}{2}$  Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann auf 200 g Eis gegossen und noch mit 150 ccm Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen schied sich dann ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Trocknen auf Thon völlig entfärbte. Das so erhaltene weisse Krystallpulver ist äusserst leicht löslich in Wasser; warmes Wasser löst gleiche Gewichtsmengen der Trisulfosäure mit intensiv blauer Farbe. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu dieser Lösung erhält man die Trisulfosäure in weissen Nadelchen abgeschieden.

Die Substanz lässt sich auch aus sehr wenig Wasser umkrystallisiren. Trocknet man sie bei 100°, so erhält man ein weisses Pulver mit geringem bläulichem Anflug.

Trisulfosäure des *p*-Rosanilindisulfons,  
 $C_{19}H_{10}N_3(SO_2)_2 \cdot (SO_3H)_3 \cdot 4H_2O$ .

0.2546 g Sbst.: 0.2925 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O. — 0.2329 g Sbst.: 0.2669 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.3822 g Sbst.: 22 ccm N (21°, 723 mm). — 0.4366 g Sbst.: 24.5 ccm N (21°, 723 mm). — 0.2316 g Sbst.: 0.3749 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S<sub>5</sub>O<sub>17</sub>. Ber. C 31.53, H 2.90, N 5.81, S 22.13.  
 Gef. » 31.33, 31.25, » 3.22, 3.20, » 6.22, 6.08, » 22.23.

Diese Trisulfosäure ist durch den Gehalt von vier Molekülen Wasser ausgezeichnet, deshalb ist sie auch farblos; sie lässt sich also

<sup>1)</sup> Compt. rend. 139, 506 [1904].

den von mir seinerzeit erhaltenen farblosen Rosanilinsalzen<sup>1)</sup>, welche ebenfalls vier Moleküle Wasser enthalten, angliedern.

Auch diese Trisulfosäure verliert bei längerem Erhitzen auf 130 bis 140° vier Moleküle Wasser; die farblose Substanz geht dabei in ein tief braun gefärbtes Pulver über, das sich mit blauer Farbe in Wasser löst.

0.7404 g Subst. verlieren bei 130—140°: 0.0768 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für 4H<sub>2</sub>O: 0.0737 g H<sub>2</sub>O.

Beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur, auf 170—180°, beobachtet man Aufnahme von Sauerstoff; es bildet sich dabei eine in Wasser schwer lösliche Substanz. Wenn man das addirte Wasser durch gelindes Erhitzen nur theilweise entfernt, so beobachtet man, dass sich das Pulver an der Luft unter Absorption von Feuchtigkeit von neuem entfärbt.

Diese Trisulfosäure ist eine sehr starke Säure; ihre schön blau gefärbten Lösungen sind äusserst empfindlich gegen Alkalien, sie gehen schon durch Natriumacetat in die farblosen Salze über.

#### Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Triamino-diphenyltolylmethan (Leukanilin).

Auch die Leukanilinsalze liefern in gleicher Weise einen blauen Farbstoff, gekennzeichnet durch den Eintritt von zwei Sulfongruppen. Bei diesem blauen Salz beobachtet man wie beim Derivat des *p*-Leukanilins eine auffallende Empfindlichkeit gegen warme, verdünnte Säuren, welche mit Leichtigkeit Aminogruppen abspalten. So erleidet dieses Salz schon beim Erhitzen mit 10-procentiger Salzsäure eine theilweise Zersetzung, und die Analyse zeigte, dass hierbei schon ein Theil des Amidstickstoffs durch Sauerstoff ersetzt wurde.

25 g trocknes, salzsaures Leukanilin wurden in 250 g rauchende Schwefelsäure von 60 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und während eines Monats in verschlossenem Gefäss der Einwirkung der Salzsäure überlassen. Die Säure wurde dann auf 500 g Eis gegossen und der elektrolytischen Oxydation unterworfen, wobei sich 6 g dunkelblau gefärbte Kryställchen mit röthlichem Reflex abschieden. Die filtrirte Lösung lieferte dann bei fortgesetzter elektrolytischer Oxydation schmutzig-graugrüne, unlösliche Producte.

Der Farbstoff wurde aus 10-procentiger Schwefelsäure umkrystallisirt; man erhielt nunmehr Kryställchen von mehr bräunlicher Färbung, die — sehr wenig löslich in Wasser — sich in verdünnter, besonders leicht aber in concentrirter Salzsäure lösen. Die Kryställchen haben aber schon eine geringe Zersetzung erlitten, indem schon durch das Umkrystallisiren aus der heissen verdünnten Säure etwas Ammoniak abgespalten wurde.

Schwefelsaures Rosanilindisulfon,  $[C_{20}H_{16}N_3(SO_2)_2]_2 \cdot SO_4 + H_2O$ .

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet:

0.1562 g Sbst.: 0.2821 g  $CO_2$ , 0.0546 g  $H_2O$ . — 0.2254 g Sbst.: 14.3 ccm N (24°, 724 mm). — 0.1222 g Sbst.: 7.7 ccm N (27°, 732 mm). — 0.2254 g Sbst.: 0.3060 g  $BaSO_4$ .

$C_{40}H_{34}N_6O_{13}S_5$ . Ber. C 49.68, H 3.51, N 8.51, S 16.56.  
Gef. » 49.22, » 3.88, » 6.76, 6.69, » 16.10.

### Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Triaminotritolylmethan (Leukobase des Neufuchsins).

Allein aus der Leukobase des Neufuchsins erhält man das blaue Derivat relativ leicht und in grösseren Mengen. In einer Reihe von Versuchen, welche tabellarisch hier aufgeführt sind, wurden die günstigsten Concentrations- und Temperatur-Bedingungen ermittelt. Bei allen diesen Versuchen wurde die Säure mit Eis verdünnt und die Lösung dann elektrolytisch oxydirt.

Leukosalz g	rauchende Schwefelsäure %	deren An- hydridgehalt pCt.	Temperatur °C	Zeit	nach dem Verdünnen mit Eis	Sulfon- säure		Sulfon- salz	
						g	in pCt.	g	in pCt.
3	30	0	15	24 Std.	orangegelbe Lösg.	0	—	0	—
3	30	0	150	1 »	» »	0	—	0	—
5	30	25	15	12 »	» »	0	—	0	—
5	30	25	100	15 Min.	» »	0	—	0	—
5	30	25	200	5 »	blauschwarze Fällg.	1	20	0	—
10	70	25	200	30 »	» »	2.5	25	0	—
10	70	45	15	24 Std.	orangebraune Lösg.	0	—	0	—
10	80	60	15	12 »	blaue Lösung	0	—	1.3	13
7	80	60	100	5 »	blaue Fällung	0.3	4	2.4	34
5	40	60	150	2 1/2 »	» »	4.2	84	0	—
10	80	80	15	12 »	blaue Lösung	0	—	2.7	27
7	80	80	100	5 »	» »	0.6	10	2.3	33
69	500	80	15	8 Tage	» »	1.75	2.5	26.2	38
200	1000	80	15	8 »	» »	10	5	76.5	37.2

Bei Zimmertemperatur liefern demnach die Säuren vom Anhydridgehalt 0.25 und 45 pCt. nichts von dem blauen Farbstoff, und man erhielt bei der Oxydation dieser orangegelb gefärbten Lösungen schmutzig graugrün gefärbte Niederschläge.

Erst bei einem Anhydridgehalt von 60 pCt. bilden sich die blauen, basischen Farbstoffe, die in der Tabelle als »Sulfonsalz« bezeichnet sind. Eine rauchende Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt giebt die maximale Ausbeute und erweist sich hierin dem reinen Anhydrid



überlegen, da Letzteres, nachdem das Eintragen von Leukosalz beendet ist, wieder nach dem Abkühlen fest wird und deshalb eine gleichmässige Einwirkung ausschliesst.

Bei 100° erzeugen die Säuren von 25 und 45 pCt. Anhydridgehalt noch keinen blauen Farbstoff, die Säuren von 60 und 80 pCt. dagegen liefern denselben mit gleichen Ausbeuten wie bei Zimmertemperatur, man beobachtet aber bereits Bildung von geringen Mengen von Sulfosäuren, die in Alkalien löslich, ein schwarzes, mit blauer Farbe in Wasser lösliches Pulver bilden; bei noch höherer Temperatur, 150° und 200°, erhält man nur noch Sulfosäuren. Die dabei entstandenen Producte bedürfen hierbei keiner Oxydation mehr; man erhält beim Verdünnen mit wenig Eis direct Niederschläge der blauen Sulfosäuren, und zwar in Ausbeuten bis 84 pCt. der Theorie.

Die besten Ausbeuten an Sulfosalz oder schwefelsaurer Neufuchsindisulfonbase, wie man den basischen blauen Farbstoff auch nennen kann, erhält man somit bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure von 60 bis 80 pCt. Anhydridgehalt bei Zimmertemperatur.

#### Darstellung des schwefelsauren Neufuchsindisulfons.

In einen 1½ L fassenden Rundkolben wird 1 kg rauchende Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt eingefüllt. Der Kolben wird durch Eis gekühlt und dann werden in kleinen Portionen 200 g salzsaure Neufuchsindisulfonbase eingetragen. Man erhält dabei eine braunrothe Flüssigkeit, die nach dem völligen Abkühlen eine dicke, halbflüssige Masse bildet, die von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt wird. Nach achtägiger Einwirkung, bei Zimmertemperatur, wird der Inhalt des Kolbens in eine aussen mit Eis gekühlte Porzellanschale gegossen. Durch Einrühren von kleinen Eisstückchen wird die starke, rauchende Säure ohne beträchtliche Temperaturerhöhung verdünnt und hierauf auf 2 kg zerstoßenes Eis gegossen. Die Flüssigkeit wird rasch bis fast zum Siedepunkt erwärmt, wodurch der grösste Theil der schwefeligen Säure entweicht und nun wird die Lösung, am besten elektrolitisch, oxydirt. Unter Anwendung einer Thonzelle als Diaphragma und verdünnter Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit wurde mit einem Strom von 7 Volt und 7 Ampères kurze Zeit oxydirt und hierauf die Flüssigkeit von den zuerst abgeschiedenen Unreinigkeiten abfiltrirt. Nun beginnt erst die eigentliche Oxydation, und es scheiden sich die feinen Kryställchen des Farbstoffes ab. Von Zeit zu Zeit werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt. Zuletzt erhält man dann bei der fortschreitenden Oxydation, statt der röthlich schimmernden Krystalle, schwarz gefärbte Niederschläge, die bald eine schmutzig-graugrüne

Färbung annehmen. Damit ist die Oxydation beendet; man erhält ungefähr 10 g unreinen, mit Sulfosäuren verunreinigten Farbstoff und 68.5 g reinen, krystallinischen, röthlich schimmernden Farbstoff nebst grösseren Mengen der zuletzt ausgeschiedenen graugrünen Substanz.

Die schön dunkelblau gefärbten Kryställchen der schwefelsauren Neufuchsindisulfonbase zeigen den schon erwähnten rötlichen Reflex und sind in reinem Wasser sehr wenig löslich. Beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung in Wasser scheiden sich nur 0.5 g ab. Aus heisser, gesättigter, 10-procentiger Schwefelsäurelösung scheiden sich dagegen 2.5 g Farbstoff ab. Beim Umkrystallisiren mittels verdünnter Säuren muss aber längeres Erhitzen vermieden werden, da sich schon theilweise die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure rasch erfolgende Abspaltung der Aminogruppen zeigt.

Das aus 10-procentiger Schwefelsäure umkrystallisirte Salz wurde mit Wasser gut ausgewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.2193 g Sbst.: 0.4147 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.2602 g Sbst.: 0.4886 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.2506 g Sbst.: 0.4743 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.2291 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 726 mm). — 0.1626 g Sbst.: 12.2 ccm N (25°, 724 mm). — 0.2014 g Sbst.: 15.3 ccm N (25°, 724 mm). — 0.2534 g Sbst.: 0.2930 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2144 g Sbst.: 0.2466 g BaSO<sub>4</sub>.

Diese Zahlen entsprechen einem einbasischen Sulfat, welches ausserdem zwei Sulfongruppen und ein Molekül Krystallwasser enthält:

Sulfat des Neufuchsin-disulfons, [C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O  
(Diaminotrimethylfuchsonimin-disulfon).

C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>13</sub>S<sub>5</sub>. Ber. C 51.66, H 4.11, N 8.22, S 15.66.  
Gef. » 51.57, » 4.29, » 8.15, » 15.88.  
» » 51.21, » 4.21, » 7.96, » 15.80.  
» » 51.62, » 4.35, » 8.11, » —

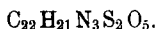
Das Salz ist sehr leicht löslich mit brauner Farbe in concentrirter Salzsäure und lässt sich daraus durch Zusatz von Wasser wieder abscheiden. Durch Alkalien wird die schwarz gefärbte Base gefällt, welche sich in heissen, alkalischen Lösungen unter theilweiser Zersetzung auflöst. Die Sulfongruppen werden hierbei wahrscheinlich zu Sulfosäuregruppen aufgespalten.

Neufuchsin-disulfonbase, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

20 g reines Sulfat werden fein pulverisirt und bei Zimmertemperatur mit einer 10-procentigen Natronlauge gut durchgeschüttelt. Man erhält auf diese Weise eine dunkel gefärbte Lösung mit einem schwarz gefärbten Niederschlag.

Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Man erhält so 15 g der Base als schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in warmen Alkalien anscheinend unter Veränderung auflöst. Die Base ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Aether, löslich in Essigester und etwas löslich in Chloroform. Da die Salze in Chloroform unlöslich sind, so wurde die Base durch Extrahiren mit Chloroform gereinigt. Beim Eindunsten der Chloroformlösung erhält man mikrokristallinische Flocken von schwarzer Farbe, die bei 100° getrocknet werden. Nur im Wasserstoffgehalt weist die Base eine beträchtliche Differenz mit der berechneten Menge auf.

0.1175 g Subst.: 0.2399 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Subst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.0969 g Subst.: 8.1 ccm N (22°, 731 mm). — 0.1433 g Subst.: 13.2 ccm N (22°, 731 mm). — 0.1637 g Subst.: 0.1589 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2133 g Subst.: 0.2065 g BaSO<sub>4</sub>.



Ber. C 56.05, H 4.46, N 8.92, S 13.55.

Gef. » 55.68, 55.94, » 5.39, 5.40, » 9.09, 9.24, » 13.33, 13.30.

#### Chlorhydrat des Neufuchsin-disulfons, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cl.

5 g der schwarzen Base wurden in 2 L 10-procentiger, heisser Salzsäure gelöst. Die blau gefärbte Lösung scheidet nach dem Erkalten feine Kryställchen des salzsauren Salzes ab, welche bräunlich gefärbt erscheinen. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2259 g Subst.: 0.4507 g CO<sub>2</sub>, 0.0888 g H<sub>2</sub>O. — 0.2335 g Subst.: 18.5 ccm N (20.5°, 732 mm). — 0.3535 g Subst.: 0.1076 g AgCl, 0.3320 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.Cl. Ber. C 53.93, H 4.08, N 8.58, S 13.07, Cl 7.25.

Gef. » 54.41, » 4.87, » 8.69, » 12.78, » 7.53.

Das Chlorhydrat ist ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser, leichter löslich in verdünnten Säuren. Auch von Alkohol wird es aufgenommen.

Es war von Interesse festzustellen, ob diese Base ähnlich den Rosanilinen ebenfalls dreisäurige Salze bilden kann.

3 g der Base wurden in concentrirter Salzsäure gelöst. Die filtrirte, rothbraune Lösung wurde dann schwach erwärmt, sodass ein Theil Chlorwasserstoff entweicht und sich beim nachherigen Abkühlen aus dieser weniger concentrirten Salzsäure etwas Farbsalz krystallinisch ausscheidet. Nach 24-stündigem Stehen über Kali im Exsiccator war das braune, krystallinische Pulver von der anhaftenden Salzsäure völlig befreit und die Analyse zeigte, dass es mit dem einsäurigen Salz identisch war, die Neufuchsin-disulfonbase zum Unterschied der Neufuchsinbase somit nur ein Aequivalent Säure zu binden vermag.

0.2501 g Subst.: 0.0797 g AgCl.

Monochlorhydrat. Ber. Cl 7.25. Gef. Cl 7.89.

## Spaltung mittels kochender Salzsäure.

Es wurde zur Aufklärung der Constitution dieser Farbstoffe dieselbe Methode anzuwenden versucht, die Wichelhaus<sup>1)</sup> zur Constitutionsbestimmung der methyilirten Rosaniline diente. Die Rosanilinsalze erleiden bei sehr langem Kochen mit Salzsäure eine theilweise Zersetzung; so beobachtet man nach 200-stündigem Kochen von *p*-Rosanilin mit starker Salzsäure eine Spaltung in Diaminobenzophenon und Anilin.

Diese blauen Salze verhalten sich aber gegenüber kochender Salzsäure wesentlich verschieden: nach wenigen Stunden ist die blaue Farbe völlig verschwunden. Man erhält dann einen schwarzbraunen Niederschlag in einer braunen Flüssigkeit, in der sich Chlorammonium gelöst befindet, das durch die Einwirkung der Salzsäure aus dem Farbstoff abgespalten wurde. Der schwarze Niederschlag bildet eine Säure, löslich in Alkalien.

12 g schwefelsaures Neufuchsin-disulfon wurden mit 300 ccm concentrirter Salzsäure und 250 ccm Wasser zwei Tage hindurch zum Sieden erhitzt. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde abfiltrirt, er wog trocken 7.6 g. Das Filtrat wurde verdampft, und im Rückstand vom Gewicht 3 g wurde ausser unkrystallisirbarer organischer Substanz Chlorammonium, dagegen keine organischen Basen, wie z. B. Toluidin, nachgewiesen. Der schwarze Niederschlag zeigte sich wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren, er löst sich dagegen leicht in Alkalien mit brauner Farbe. Er ist ferner leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und unlöslich in Petroläther.

Durch Ausziehen des schwarzen Niederschlags mit heissem Alkohol erhielt man eine tief braun gefärbte Lösung, aus welcher durch Zusatz von Aether braune Flocken gefällt wurden. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurde ein braunes Pulver erhalten, das, bei 100° getrocknet, folgende Analysenzahlen ergab:

0.1007 g Sbst.: 0.2087 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O. — 0.1012 g Sbst.: 2.3 ccm N (23°, 734 mm). — 0.1806 g Sbst.: 0.1746 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 53.78, H 4.27, N 2.85, S 13.03.

Gef. » 54.32, » 4.83, » 2.51, » 13.28.

Die Analyse zeigt, dass durch die Einwirkung der Salzsäure zwei von den drei Aminogruppen abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt worden sind; der Körper ist dadurch zur Säure geworden.

Der in Alkohol schwer lösliche Rückstand enthält Producte, die nach dem Analysenbefund nicht allein Ammoniak sondern auch Schwefel verloren haben.

## Einwirkung von salpetriger Säure.

Die blauen Salze, in Suspension in einer verdünnten Säurelösung mit Nitrit behandelt, liefern eine intensiv violett gefärbte Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 108 [1886].

Aber wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates tritt dasselbe nur langsam und nur zum Theil in Reaction.

4 g schwefelsaures Neufuchsindisulfon wurden fein gepulvert und in einer Lösung von 4.8 g concentrirter Schwefelsäure in 400 ccm Wasser aufgeschlämmt; unter tüchtigem Rühren und Eiskühlung wurde nun eine Lösung von 3.5 g Nitrit in 10 ccm Wasser zufließen gelassen. Die erhaltene violette Lösung wird vom unveränderten Farbstoffsalz abfiltrirt und durch Erwärmen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sie sich entfärbt und einen tiefbraun gefärbten Niederschlag bildet, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Analyse dieses Productes zeigt, dass es mit dem durch Spaltung mit kochender Salzsäure erhaltenen identisch erscheint; durch die salpetrige Säure wurden ebenfalls nur zwei Aminogruppen angegriffen und beim Verkochen aus dem Farbstoffmolekül eliminirt.

0.1201 g Sbst.: 0.2280 g CO<sub>2</sub>, 0.0393 g H<sub>2</sub>O. — 0.1277 g Sbst.: 3.6 ccm N (23°, 729 mm). — 0.1780 g Sbst.: 0.1632 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 53.78, H 4.27, N 2.85, S 13.03.

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. » » 52.27, » 3.76, » 2.77, » 12.47.

Gef. » 51.79, » 3.63, » 3.04, » 12.59.

Der Diazokörper war wegen seiner zu grossen Löslichkeit nicht isolirt worden, ebensowenig gelang dies in alkoholischer Lösung beim Behandeln mit Amylnitrit.

Die mittels salpetriger Säure erhaltenen violetten Lösungen sind beim Aufbewahren im Dunkeln ziemlich beständig, zeigen aber eine sehr grosse Empfindlichkeit dem Lichte gegenüber. Im directen Sonnenlichte genügt die Bestrahlung während einiger Secunden, um die Färbung unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines braunen Pulvers zu zerstören, welches ebenso zusammengesetzt ist, wie das durch Erhitzen erhaltene Zersetzungsproduct.

0.2860 g Sbst.: 0.5398 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O. — 0.2275 g Sbst.: 6.6 ccm N (24°, 729 mm).

Auch mit der violetten Lösung getränkte Papiere entfärben sich im Sonnenlicht binnen weniger Secunden, im diffusen Tageslicht in einigen Minuten, und selbst beim Licht einer Petrollampe zeigt sich nach einer Stunde ein deutliches Abblässen der dem Licht zugekehrten Seite des Farbstreifens.