

Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbasen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1895.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über das Wesen des Färbeprocesses war ich bemüssigt, die Eigenschaften und das Verhalten der Rosanilinbase in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Dieses Studium führte zur Entdeckung der gefärbten Rosanilinbase, womit die Frage nach der Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe in ein neues Stadium treten dürfte.

Mit Hinblick auf die vor Kurzem erschienene Abhandlung von H. Weil¹ und den von ihm ausgesprochenen Wunsch, dass ihm dieses Arbeitsgebiet überlassen werden möge, sehe ich mich aber genöthigt, meine Studien in dieser Richtung abzuschliessen und meine bisher gemachten Beobachtungen der Öffentlichkeit zu übergeben.

Zugleich sei es mir erlaubt, diese Gelegenheit zur Wahrung meiner Priorität, betreffend die Entdeckung der gefärbten Rosanilinbase benützen zu dürfen.

Die ersten Angaben über diese Substanz befinden sich in einer Arbeit von mir, welche der Redaction der Mittheilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien im November des Jahres 1893² übergeben worden ist. Durch verschiedene Umstände veranlasst, gelangte das betreffende Heft der genannten Zeitschrift erst im Juli 1894 zur Herausgabe.

¹ Berl. Ber. 28, Heft 3, S. 205—215.

² Mitth. d. k. k. Technol. Gew.-Mus. Neue Folge, IV. Jahrg. 1894, Heft 7, S. 9, 10; S. 205—220 (siehe die letzte Seite der Abhandlung).

Eine zweite Angabe über die Existenz einer gefärbten Rosanilinbase machte Homolka in Nietzki's Lehrbuch der org. Farbstoffe, das aber erst gegen Ende October desselben Jahres im Buchhandel erschienen ist.

Hiemit erscheint meine Priorität Homolka gegenüber gewahrt und dürfte die gegentheilige Meinung P. Friedlaender's¹ wohl nur auf die geringe Verbreitung des oben genannten Journals, in welchem sich meine Angaben über diesen Gegenstand befinden, zurückzuführen sein.

Bei der Erklärung des Zustandekommens der Fuchsinfärbungen handelte es sich in erster Linie um die Frage, durch welche Ursache die Rothfärbung der farblosen Rosanilinbase bedingt werde.

Zur Darstellung der Letzteren in möglichst farbloser Form diente ein vollkommen reines *p*-Rosanilin; dieses wurde in Salzsäure gelöst und daraus die Carbinolbase durch Fällen mit Alkalilauge in der Hitze gewonnen. Es zeigte sich hiebei, dass die diessbezüglichen Angaben von Rosenstiehl² nicht ganz correct sind. — Wenn man nämlich eine Fuchsinlösung mit Lauge heiss fällt, so erhält man zunächst einen gefärbten, amorphen Niederschlag, der aber nicht, wie Rosenstiehl angibt, durch weiteres Erhitzen krystallinisch wird; die farblosen Krystalle der Carbinolbase scheiden sich erst später aus der Flüssigkeit ab. Will man sie in vollkommen reinem, farblosen Zustande erhalten, so verfährt man zweckmässig folgendermassen: Man löst 1 g Rosanilinbase in etwas mehr Salzsäure als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist und 3 l Wasser auf, erhitzt auf 70° C. und versetzt mit einem geringen Überschusse von Alkalilauge (ca. 50 cm³ Normalalkalilauge). Der entstehende geringe flockige Niederschlag wird rasch abfiltrirt und das Filtrat abgekühlt. Die Rosanilinbase scheidet sich in schön glänzenden, farblosen Krystallblättchen ab. Man filtrirt durch Decantation, wäscht zuerst mit reinem, dann mit schwach ammoniakalischem Wasser und bringt dann die Krystallmasse auf eine poröse Thonplatte.

¹ R. Meyer's, Jahrbuch der Chemie, IV. Jahrgang, S. 576.

² A. ch. [5] 8, S. 193.

Diese Arbeitsweise ist geboten, wenn man ein möglichst farbloses Product erhalten will. Die Rosanilinbase ist nämlich im nassen Zustande nur bei Gegenwart eines Alkalis beständig; wie dieses entfernt wird, färbt sie sich augenblicklich roth.

Diese Rothfärbung der Rosanilinbase kann aber nicht, wie Rosenstiehl vermuthet hat, durch die Bildung eines kohlen-sauren Salzes bedingt sein, weil sie auch bei vollkommenem Abschluss von Kohlensäure eintritt.

Durch wiederholtes Erhitzen im nassen Zustande wurde die farblose Rosanilinbase in stark gefärbter Form erhalten; bei mikroskopischer Betrachtung dieses Productes konnte die Menge der noch vorhandenen farblosen Krystalle auf ungefähr 20—30% geschätzt werden; die Elementaranalyse desselben gab folgendes Resultat:

0.213 g Trockensubstanz gaben 0.5819 g CO₂ und 0.1164 g H₂O

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O
C	74.5 ⁰ / ₁₀	74.75 ⁰ / ₁₀
H	6.07 ⁰ / ₁₀	6.23 ⁰ / ₁₀

Die Rothfärbung der Rosanilinbase bedingt also keine Änderung ihrer procentischen Zusammensetzung.

Fällt man eine kalte Fuchsinlösung mit Alkalilauge, so erhält man nur sehr geringe Mengen von farbloser krystallinischer Rosanilinbase; die Hauptmenge des Niederschlages besteht aus amorphen Flocken von fuchsinrother Farbe. Die Zusammensetzung dieser Fällung und ihr Verhalten hängt sehr von den Umständen ab, unter welchen man sie erzeugt. Ein grösserer Überschuss von Lauge ist hiebei zu vermeiden, weil dadurch die Menge der krystallinischen Base vermehrt wird und der rothe Niederschlag manchmal gar nicht zur Abscheidung gebracht werden kann; in solchen Fällen entstehen bis zur Undurchsichtigkeit getrübe Lösungen, die durch Filtriren nicht geklärt werden können. Es ist zweckmässig folgendermassen zu verfahren: 1 g Rosanilinbase wird in 3.5 cm³ Normalsalzsäure und 1 l Wasser gelöst und in der Kälte mit 3.7 cm³ Normalnatronlauge versetzt; die Flüssigkeit wird ganz trüb und nach längerem Stehen (über Nacht) scheidet sich der rothgefärbte

Niederschlag mit einer sehr geringen Menge krystallinischer Base vermischt ab. Man filtrirt und wäscht mit Wasser solange bis dieses anfängt den Niederschlag zu lösen. Wäscht man weiter, so löst sich viel des Farbstoffs und das Filtriren geht sehr langsam von statten.

Zur Entfernung des durch die Reaction gebildeten Chlor-natriums muss der Niederschlag getrocknet und dann nochmals mit Wasser behandelt werden.

Eine qualitative Untersuchung desselben ergab, dass er keine Spur von Chlor oder Kohlensäure enthält. Es kann daher weder ein Carbonat, noch ein basisches Chlorid der Rosanilinbase vorliegen; der Niederschlag muss vielmehr aus der Rosanilinbase selbst in ihrer gefärbten Form bestehen.

Die Elementaranalyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz bestätigte diess:

0·2065 g Trockensubstanz gaben 0·5592 g CO₂ und 0·1092 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O
C	74·25%	74·75%
H	5·91%	6·23%

Die gefärbte Rosanilinbase hat daher dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die farblose Carbinolbase; sie muss aus der letzteren durch dieselbe molekulare Umlagerung, die bei der Fuchsinbildung aus farbloser Base angenommen wird, entstehen.

Ist diese Annahme berechtigt, dann sollte auch die Farbe der gefärbten Rosanilinbase, sowohl qualitativ wie quantitativ, gleich jener sein, welche die in wässerigen Fuchsinlösungen enthaltene Rosanilinbase besitzt. Wenn man nun aber eine Lösung der (farblosen) Rosanilinbase, die genau soviel Salzsäure enthält, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist, mit einer wässerigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge gefärbter Rosanilinbase colorimetrisch¹ vergleicht, so ergibt sich, dass diese Lösungen wohl dieselbe Farbe, aber nicht die

¹ Im Colorimeter von Wolff, mit Lummer-Brodhu'n'schem Prismenpaar.

gleiche Farbstärke besitzen; jene, welche die Base als salzsaures Salz enthält, ist nicht unbedeutend dunkler gefärbt. Die Ursache hievon liegt darin, dass das salzsaure Rosanilin intensiver gefärbt ist, als die Rosanilinbase. Denn wenn man z. B. eine wässrige (nicht zu dunkle) Fuchsinlösung zum Kochen erhitzt, so wird dieselbe — in Folge der durch die Hitze bewirkten stärkeren Dissociation — merklich lichter; beim Abkühlen kehrt die ursprüngliche Farbe allmähig wieder zurück. Umgekehrt wird eine wässrige Lösung der gefärbten Rosanilinbase durch Hinzufügen einer Säure dunkler gefärbt.

Um nun zu entscheiden, ob die freie Rosanilinbase dieselbe Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Base besitzt, ist der folgende Versuch angestellt worden: Es wurden zwei Lösungen bereitet; die Lösung I enthielt im Liter 0·0129 g Rosanilin (Carbinolbase) und soviel Salzsäure, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nöthig ist; die Lösung II enthielt im Liter 0·0154 g gefärbte Rosanilinbase, ohne Salzsäure. Wird den beiden Lösungen die gleiche Menge gefärbter Base entzogen, so müssen sie — die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthung vorausgesetzt — eine gleiche Abnahme ihrer Farbstärke erleiden. Zu diesem Zwecke wurden je 200 cm^3 der beiden Lösungen durch Färben von je 1 g Seide, in der Kälte bis zu genau demselben Farbenton, die gleiche Menge Base in ihrer gefärbten Form entzogen. Die dadurch bewirkte Abnahme der Farbenintensität wurde durch colorimetrischen Vergleich der Farbflotten mit den correspondirenden ursprünglichen Lösungen ermittelt:

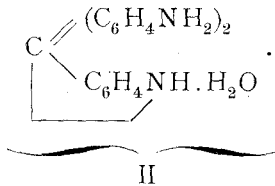
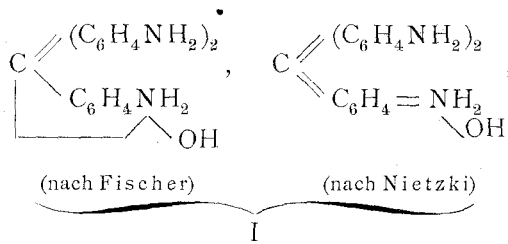
In 200 cm^3 der Lösung I waren vor dem Färben enthalten: 0·00258 g Base
 » » » » » » » nach » » » 0·00148 » »
 Differenz = 0·0011

In 200 cm^3 der Lösung II waren vor dem Färben enthalten: 0·00308 g Base
 » » » » » » » nach » » » 0·00210 » »
 Differenz = 0·00098

Die Differenz der beiden Zahlen 0·0011 und 0·00098 ist durch eine theilweise Veränderung bedingt, welche die gefärbte Rosanilinbase beim Auflösen in heissem Wasser erleidet. Sie ist aber so gering, dass der obige Versuch als ein Beweis dafür

gelten kann, dass in wässrigen Lösungen die gefärbte Rosanilinbase im freien Zustande dieselbe Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Base besitzt.

Wenn man nun bedenkt, dass die qualitative und quantitative Gleichheit der Farbe zweier Farbstoffe ein mindestens ebenso sicheres Kriterium ihrer Identität ist, wie etwa die so häufig bei Identitätsbestimmungen benützte Gleichheit von Schmelz- oder Siedetemperaturen, so wird man aus dem Resultat des obigen Versuches und den bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen den Schluss ziehen dürfen, dass in der That der durch Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit Alkalilauge erhaltene rothe Niederschlag aus gefärbter Rosanilinbase besteht. Ihrer Farbstoffnatur Rechnung tragend, kann ihre Constitution durch eine der folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden:



Gegen die Formel II spricht das Verhalten der Substanz beim Erhitzen: bis circa 150° C. erhitzt, tritt keine Gewichtsänderung ein; von da an ist eine deutliche Gewichtszunahme zu constatiren, bis endlich bei 180° C. eine starke Zersetzung eintritt.

Gegen die Annahme der Ammoniumhydroxydformel I lässt sich aber nichts einwenden. Die gefärbte Rosanilinbase ist analog anderen, ähnlich constituirten Verbindungen gegen heisses Wasser und gegen Alkalien sehr wenig beständig. Die

zur Elementaranalyse und zu dem colorimetrischen Versuch verwendete Base konnte nur durch ganz kurze, sehr vorsichtige Behandlung der gefällten Rosanilinbase mit Wasser (behufs Reinigung) erhalten werden. Die wässrige Lösung der gefärbten Rosanilinbase zersetzt sich beim Stehen in sehr kurzer Zeit; wird sie am Wasserbade concentrirt, so scheidet sich zunächst eine rothe Substanz ab; dann tritt eine allmähige Entfärbung der Lösung ein und schliesslich erhält man bräunlichgelbe Nadeln eines Farbstoffes, der gar keine Ähnlichkeit mehr mit Rosanilin hat.

Behandelt man die gefärbte Rosanilinbase zu wiederholten Malen mit heissem Wasser, so bemerkt man, dass der ungelöste Rückstand immer dunkler und schwerer löslich im Wasser wird; es entsteht ein der Rosanilinammoniumbase zwar sehr ähnlicher, aber bestimmt von ihr verschiedener Körper.

Bei der Elementaranalyse dieser Substanz wurden anfangs keine übereinstimmenden Zahlen erhalten, weil dieselbe bei oftmaliger Behandlung mit heissem Wasser nicht ganz unverändert bleibt; nachdem aber diese Erfahrung gemacht war, gelang es, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die folgenden Analysen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen gemacht worden:¹

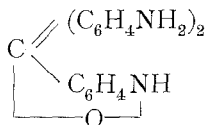
- I. 0·2394 g. Substanz gaben 0·6589 g. CO₂ und 0·1195 g. H₂O.
- II. 0·2045 g. Substanz gaben 0·5632 g. CO₂ und 0·1028 g. H₂O.
- III. 0·2051 g. Substanz gaben 0·5632 g. CO₂ und 0·1017 g. H₂O.
- IV. 0·2103 g. Substanz gaben 0·5779 g. CO₂ und 0·099 g. H₂O.
- V. 0·2055 g. Substanz gaben 0·5664 g. CO₂ und 0·1028 g. H₂O.
- VI. 0·2103 g. Substanz (a. Alkohol) gaben 0·5779 g. CO₂ und 0·099 g. H₂O.
- VII. 0·2536 g. Substanz (a. Äther) gaben 0·6956 g. CO₂ und 0·1257 g. H₂O.

C75·06	75·11	74·92	74·94	75·18	74·94	74·8
H 5·55	5·58	5·51	5·23	5·56	5·23	5·5
N13·63						

Diese Zahlen führen zu der Formel C₁₉H₁₇N₃O, welche verlangt: C.75·24⁰/₀, H.5·61⁰/₀, N.13·86⁰/₀.

¹ Sämmtliche Verbrennungen sind im offenen Rohr gemacht worden.

Diese Verbindung enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als die Rosanilinammoniumbase, und ist es am nahesten, ihr die Constitutionsformel



zu geben; ich schlage für dieselbe den Namen Imidoxydform vor.

Eine solche Formel, in welcher der Sauerstoff eine Brücke zwischen dem Methankohlenstoff und dem Stickstoff bildet, hat übrigens schon H. Weil¹ für die Carbinolbase des Rosanilins vorgeschlagen und durch triftige Gründe gestützt. Da aber die Carbinolbase, d. i. die farblose Rosanilinbase leicht in die gefärbte Rosanilinammoniumbase übergeht und diese wieder sich leicht in die Imidoxydbase umlagert, so dürfte wohl bei den meisten Reactionen das Rosanilin in dieser letztgenannten, beständigsten Form reagiren, und bilden daher die von H. Weil gegen die übliche Auffassung der Constitution der Carbinolbase des Rosanilins angeführten Thatsachen eine Stütze der oben aufgestellten Formel der Rosanilinimidoxydbase.

Wir sind daher auf Grund des bisher vorliegenden Thatsachenmaterials berechtigt, drei Formen der Rosanilinbase anzunehmen:

1. Die Carbinolbase $\text{C} \begin{array}{l} \equiv (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ist farblos, gegen

Alkalien beständig, sonst aber leicht in ihre gefärbte Form (2) übergehend; sie entsteht durch Versetzen einer heissen, verdünnten Lösung von Fuchsin mit Alkalilauge.

2. Die Ammoniumbase $\text{C} \begin{array}{l} \parallel (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \diagup \text{OH} \end{array}$, d. i. jene Form

der Rosanilinbase, in welcher sie in den wässrigen Lösungen

¹ l. c.

ihrer Salze enthalten ist. Sie ist fuchsinroth gefärbt, leicht zersetzlich, in Wasser schwerer löslich als die Carbinolbase und entsteht durch Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit einem Alkali.

3. Die Imidoxydbase $\text{C} \begin{array}{l} \text{//} (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \\ \text{---} \text{O} \end{array}$, ist dunkler ge-

färbt, beständiger und schwerer im Wasser löslich als die Rosanilinammoniumbase und kann aus dieser durch Behandeln mit heissem Wasser erhalten werden.

Weitere Aufklärungen über diese interessanten Substanzen haben wir von den angekündigten Untersuchungen von H. Weil zu erhoffen.

Hier möge nur noch auf eines hingewiesen werden: Nach der Ansicht Rosenstiehl's¹ wird die Färbung der gefärbten Triphenylmethanderivate durch die entgegengesetzten chemischen Functionen der in den Phenylgruppen befindlichen Radicale gegenüber jenem, das an den Methankohlenstoff gebunden ist, bedingt. Durch den Nachweis der Existenz von gefärbten Rosanilinbasen ist nun diese Anschauung unhaltbar geworden.

¹ Bull. soc. de Mulhouse, Mai 1894, S. 181—200.