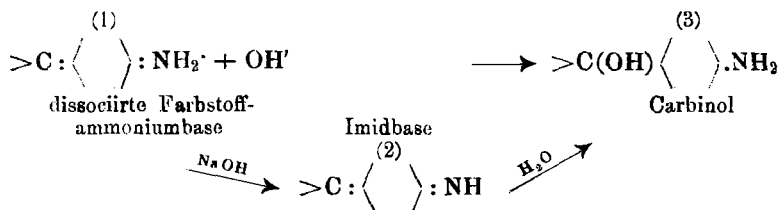


528. A. Hantzsch: Ueber die Natur der Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.

(Eingegangen am 12. August 1904.)

A. v. Baeyer und V. Villiger haben in ihrer neuesten Arbeit über »Dibenzalaceton und Triphenylmethan«¹⁾ meine Versuche und Schlüsse über die Natur der Basen aus Anilinfarbstoffen²⁾ einer Beurtheilung unterzogen, die ich zu meinem lebhaften Bedauern nicht unerwidert lassen kann. Denn obgleich — oder richtiger — gerade weil meine Resultate im Sinne der Dissociationstheorie wohl einwandfrei sind, wird durch das Ansehen und Gewicht des oben zuerst genannten Namens eine etwas eingehendere Behandlung dieser Einwände gegen meine Versuchsergebnisse fast zur Nothwendigkeit.

Ich habe aus meinen Versuchen über die Leitfähigkeit von verdünnten Lösungen der Systeme (Farbstoffsalz $RN.Cl + Natron$) gefolgert: wenn die beobachtete Leitfähigkeit anfangs (fast) vollständig additiv gleich ist der Summe der Leitfähigkeit der vier Ionen $[RN' + Cl' + Na' + OH']$, so sind in solchen Lösungen z. B. aus Natron und Krystallviolett anfangs (fast) vollständig die echten Farbstoff-Ammoniumbasen (1) enthalten, welche ähnlich dem Tetramethylammoniumhydrat fast die Stärke (den Dissociationsgrad) der Alkalien besitzen. Die Farbstoffammoniumbasen sind aber selbst im dissociirten Zustande nur vorübergehend beständig: sie isomerisiren sich, entsprechend dem mit der Zeit fortschreitenden Rückgang der Leitfähigkeit in wässriger Lösung mehr oder minder rasch zu den »Pseudoammoniumbasen«, den Carbinolen (3). Diejenigen Ammoniumbasen, die gleich der Fuchsinbase noch an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten, lassen sich vorher noch zu »Imidbasen« (2) anhydrisiren:



Nach v. Baeyer und Villiger sollen meine »Beobachtungen nicht genügen, um einen überzeugenden Beweis für die Existenzfähigkeit der Ammoniumhydroxyde beizubringen«; die Autoren »kommen schliesslich (l. c. S. 2854) zu dem Resultat, dass als echte Farbbase des Fuchsin nicht das Ammoniumhydroxyd (1), sondern die Homolka-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2848 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 33, 278, 752 [1900].

sche Imidbase (2) anzusehen ist, während beim Hexamethylviolett das Ammoniumhydroxyd zwar die echte Farbbase vorstellte, aber so unbeständig sei, das man sie »als im chemischen Sinne existenzfähig nicht bezeichnen kann.«

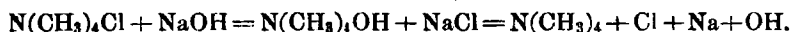
Mit Rücksicht auf diese Sätze sei es mir gestattet, zunächst daran zu erinnern, dass nach allgemeiner, durch die Dissociationstheorie fortentwickelter Ansicht streng genommen als Basen nur Hydroxylverbindungen $R.OH$ bezeichnet werden, die mehr oder minder vollständig in wässriger Lösung in R^+ und OH^- dissociirt sind, also Hydroxylionen liefern; dass man also das Ammoniak nur mit derselben Lizenz als die Base des Salmiaks bezeichnen kann, mit der man Kohlendioxyd als Kohlensäure bezeichnet. Noch mehr hervorzuheben ist aber, dass die wahre Base des Salmiaks, das Ammoniumhydrat, obgleich es nicht in freiem Zustande bekannt und isolirbar ist, doch im dissociirten Zustande völlig sicher nachgewiesen, also im chemischen Sinne in Form seiner Ionen sehr wohl existenzfähig ist; denn der aus der Leitfähigkeit zu berechnende Dissociationsgrad wässriger Ammoniaklösungen entspricht thatsächlich der Menge des in ihr vorhandenen dissociirten Ammoniumhydrats. Diese wohl allgemein anerkannten Sätze lauten in Uebertragung auf den vorliegenden Fall: Die echten Farbstoffbasen sind die Farbstoffammoniumbasen; die Imidbasen sind deren Anhydride vom Ammoniaktypus; die Menge der in wässriger Lösung vorhandenen dissociirten Ammoniumbasen ergibt sich wie die des Ammoniumhydrats aus der Leitfähigkeit. Diese lässt sich nun hier nicht leicht direct bestimmen, und zwar wegen der Isomerisation der Ammoniumhydrate zu Carbinolen. Sie ist deshalb, wie oben angedeutet, indirect bestimmt worden. Gegen die Zuverlässigkeit dieser indirecten Methode erheben v. Baeyer und Villiger Einspruch, und zwar nicht nur beim Fuchsin, sondern auch bei vollständig alkylirten Farbstoffen, wie beim Hexamethylviolett, die gar keine Anhydride vom Ammoniaktypus liefern können. Nach ihrer Ansicht »kann man annehmen, dass die echte Farbbase (des Hexamethylvioletts) ein Ammoniumhydroxyd ist«; aber es sei sogar »zu beweisen, dass die hypothetische Ammoniumhydroxydbase nur unmessbar kurze Zeit existiren kann«.

Da die Schlussfolgerungen aus meinen Versuchen ganz andere sind, muss ich sie etwas ausführlicher begründen:

Hätte man eine reine, wässrige Lösung der Krystallviolettbase, und würde sie sich (fast) völlig dissociirt erweisen, so müsste ohne weiteres zugegeben werden, dass diese Lösung die Krystallviolett-Ammoniumbase enthält. Da aber diese einfachsten Bedingungen wegen der raschen Isomerisation dieser Base nur schwer und überhaupt nicht exact herzustellen sind, habe ich statt dessen stark verdünnte, praktisch also fast völlig dissociirte Lösungen des Farbstoff-

salzes mit ebenso verdünnten, gleichmolekularen Natronlösungen vermischt und gemessen: die Leitfähigkeit des Gemisches ergab sich additiv als Summe der Leitfähigkeit der Componenten. Folglich enthält z. B. das System Krystallviolett-Chlorid + Natron im wesentlichen die vier Ionen $RN^{1)}$, Cl , Na , OH unverbunden neben einander.

Somit dürfte die Annahme v. Baeyer's (l. c. S. 2853), ich habe die Voraussetzung gemacht, dass das System Farbstoffsalz + 1 Natron sofort in das System (Farbstoffammoniumhydrat + $NaCl$) übergehe, auf einem Missverständniss beruhen. Dasselbe ist wohl dadurch entstanden, dass zur Ermittlung der Leitfähigkeit der Ammoniumbase ($RN + OH$) die Leitfähigkeit des Kochsalzes ($Na + Cl$) abgezogen werden musste. Dieses ebenfalls beanstandete Verfahren ist erstens nach der Dissociationstheorie vollkommen berechtigt; denn man kann in fast völlig dissociirten Systemen (Ammoniumchlorid + Natron = $RN + Cl + Na + OH$) mit einem kleinen, durch Correctur zu paralysirenden Fehler die Ionen $Na + Cl$ als unwesentlich fortlassen und die übrig bleibende Leitfähigkeit dem Ammoniumhydroxyd zuschreiben; denn es ist z. B. für genügend verdünnte Lösungen:



Diese Folgerung der Theorie ist aber auch durch meine zahlreichen Untersuchungen über Ammonium- und Pseudo-Ammonium-Basen (der Diazoreihe, der Acridinreihe u. s. w.) bestätigt worden. Man erhält z. B. aus Systemen $RNCl + AgOH = AgCl + RN.OH$ oder $RN.SO_4H + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + RN.OH$, in denen also $AgCl$ oder $BaSO_4$ als unlöslich von selbst ausscheiden, dieselben Werthe der Leitfähigkeit für die in Lösung verbleibenden Basen, die sich aus den Systemen ($RNCl + NaOH$) nach Abzug des Kochsalzwertes ergeben²⁾. Ebenso erhält man für Systeme (Aminchlorhydrat + Natron) nach Abzug des gelösten bleibenden $NaCl$ dieselbe Leitfähigkeit, die der freien Aminbase zukommt. Es ist deshalb völlig berechtigt, die alsdann verbleibende Leitfähigkeit auf das Conto des Ammoniumhydrates zu setzen; und in diesem Sinne ist der an sich incorrecte, aber doch durch seine Kürze empfohlene Ausdruck zu verstehen, dass derartige Lösungen Ammoniumhydrate enthalten.

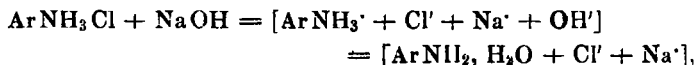
Um nun zum Hexamethylviolett zurückzukehren, so bestehen also in einer verdünnten Lösung (Farbstoffsalz + Natron) sämtliche vier Ionen anfangs unverändert neben einander; nach Abzug des Kochsalzwertes enthält sie also Farbstoff-Kationen und Hydroxyl-Anionen in (fast) derselben Concentration unverändert neben einander, wie eine gleichmolekulare Natronlauge von gleicher Verdünnung. Man darf

¹⁾ Abkürzung für das Kation des Farbstoffsalzes.

²⁾ S. z. B. Hantzsch und Davidson, diese Berichte 31, 1633 [1898].

also im Sinne der Dissociationstheorie schliessen: In solchen Lösungen besteht die echte Hexamethylviolett-Ammoniumbase, und zwar (fast) ebenso stark (dissociirt) wie die Alkalien. Denn für ihre hiermit nachgewiesene Existenz im dissociirten Zustande ist ihre Unbeständigkeit im undissociirten »freien« Zustande ebenso irrelevant wie die Existenz von dissociirtem Ammoniumhydrat in wässrigen Ammoniaklösungen nicht durch die Unmöglichkeit bestritten werden kann, das freie Ammoniumhydrat zu isoliren. Ferner, da derartige Lösungen der Hexamethylviolett-Ammoniumbase sich nur langsam carbinolisiren, indem deren Leitfähigkeit nur langsam bis schliesslich auf den Kochsalzwerth zurückgeht, so folgt schon daraus, dass die Hexamethylviolett-Ammoniumbase keineswegs »nur unmessbar kurze Zeit existiren kann« (l. c. S. 2853).

Aehnliches gilt auch für die Einwände und Versuche, aus denen geschlossen wird, dass meine Voraussetzungen, aus denen ich die Existenz der Fuchsin-Ammoniumbase ableite, »nicht stichhaltig« seien. Ob die Leitfähigkeit in Systemen (Fuchsin Salz + Natron) »vom Natriumhydroxyd her stammt«, kommt nicht in Betracht gegenüber der Thatsache, dass in solchen Systemen anfangs (vor der Carbinolisirung) »Fuchsinium-Ionen« und Hydroxylionen in grosser Menge unverändert neben einander bestehen, ohne, wie etwa in Systemen (Anilinsalz + Natron):



sich sofort zu einem Nichtelektrolyten (dem Amin oder der Imidbase) umzusetzen. Dass derartige Lösungen im wesentlichen Fuchsiniumhydrat und nur verhältnissmässig geringe Mengen von Imidbase enthalten, folgt übrigens auch schon aus der Farbe derartigen Lösungen nach dem Ostwald'schen Satze von der Farbe der Ionen. Frisch bereitete, bei 0° hergestellte Lösungen von (Fuchsin Salz + Natron) zeigen fast dieselbe Farbe und Farbintensivität wie gleich stark verdünnte Lösungen von Fuchsin Salz ohne Natron: es sind also in beiden fast dieselben Mengen des farbigen Fuchsinium-Kations vorhanden.

Auch das Verhalten der Homolka'schen Imidbase ist nur durch ihre Beziehungen zur echten dissociirten Farbstoff-Ammoniumbase zu erklären. Wenn z. B. die Imidbase ihren Lösungen in Aether, Benzol oder Chloroform durch Wasser weitgehend entzogen wird, so ist sie nicht, wie die Autoren meinen, als solche in Wasser leicht löslich; ein so complicirtes Triphenylmethanderivat würde sich unverändert wohl nur wenig in Wasser lösen. Vielmehr wird die Imidbase durch Berührung mit Wasser gleichzeitig hydratisirt und ionisirt (ganz analog wie H_3N); sie ist also in Wasser leicht löslich und in dieser Lösung

fast ausschliesslich vorhanden nicht als solche, sondern als dissociirtes Ammoniumhydrat. Dies wird schon dadurch dem Auge sichtbar, dass die braune und in indifferenten Nadeln auch mit brauner Farbe gelöste Imidbase eine rein rothe, wässrige Lösung fast von derselben Intensität erzeugt wie eine gleich concentrirte Fuchsinlösung; es wird dies ferner dadurch bewiesen, dass, wie neue, besonders zu dem Zwecke angestellte Versuche ergaben, solche Lösungen eine sehr starke Leitfähigkeit zeigen, die — mit Rücksicht auf die zahlreichen unvermeidlichen Versuchsfehler (rasche Carbinolisirung der Fuchsin-Ammoniumbase, Störungen der Leitfähigkeit durch die beim Ausschütteln von Wasser aufgenommenen wechselnden Mengen von Aether oder Benzol und auch von Kohlensäure) — fast ebenso gross ist, wie sie sich für ein völlig dissociirtes Ammoniumhydrat unter gleichen Bedingungen berechnet. Wenn ferner, wie v. Baeyer hervorhebt, Neufuchsinlösungen in Benzol u. a. aus wässrigen Kochsalz- und Salpeter-Lösungen unter Umständen festen Fuchsinfarbstoff ausscheiden, so hat nicht »die chinoide Farbbase (Imidbase) dem Kochsalz Salzsäure entzogen und Aetznatron frei gemacht«, sondern die Ionen der dissociirten Ammoniumbase haben diese Wirkungen ausgeübt, so bald in solchen Lösungen das Löslichkeitsproduct des entsprechenden Fuchsinosalzes überschritten worden ist. Wenn nun, wie B. und V. gefunden haben, auch rein wässrigen Lösungen von (Fuchsin + 1 Mol. Natronlauge) durch indifferente Medien weitgehend braune Imidbase entzogen wird, so ist dies nach Obigem so zu erklären: die wässrige Lösung enthält zwar weitaus vorwiegend die Ionen des echten Ammoniumhydrates, immerhin aber doch untergeordnet eine kleine Menge der Imidbase (verhält sich also ganz analog wie wässrige Lösungen aller Amine). Da nun die Fuchsin-Imidbase in Aether sehr leicht und in Wasser sehr wenig löslich ist, wird durch Aether zuerst die kleine Menge der Imidbase fast vollständig entzogen, dadurch aber das Gleichgewicht der wässrigen Lösung gestört, die weggenommene Imidbase neu gebildet, wieder entfernt u. s. w. In diesem Sinne ist auch die Beobachtung von B. und V. zu deuten, dass »das Imin sich sofort bildet, wenn die Fuchsinlösung mit 1 Mol. Natron oder noch weniger versetzt wird«; »die bräunliche Farbe, welche Aether beim Schütteln damit aufnimmt«, bedeutet nur, dass erst durch Zusatz und Ausschütteln mit Aether merkliche Mengen Imidbase gebildet und im Aether concentrirt werden.

Auch die Wirkung des Natrons auf Lösungen von dissociirtem Fuchsiniumhydrat bedeutet, streng genommen, keine »Aussalzung« der Iminbase, sondern beruht auf einer specifischen Wirkung der Hydroxylionen, wie sie sich nach dem Massenwirkungsgesetz in den wässrigen

Lösungen aller Ammoniakderivate geltend macht¹⁾. In derartigen Systemen:



wird durch Zusatz von Natron die Concentration der Hydroxylionen und damit nothwendiger Weise auch die der undissociirten Antheile vermehrt; es wird also sowohl die Ausschüttelung des Imins durch Aether begünstigt als auch die Isomerisation zur Pseudo-Carbinolbase beschleunigt. Dass überhaupt das Natron derartige Farbstofflösungen nicht aussalzt, sondern sie nur als Base (also durch die Hydroxylionen) verändert, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Sehr verdünnte ($\frac{1}{256}$ -n.) Lösungen von Fuchsin und von Krystallviolett wurden gleichzeitig versetzt mit gleichen Volumina von 1. 1 Mol. Natron, 2. 1 Mol. Ammoniak, 3. 1 Mol. Chlornatrium, 4. reinem Wasser. Von diesen anfangs gleich intensiv rothen Lösungen verblassten bezw. entfärbten sich durch Ausscheidung der Carbinolbasen die mit Natron versetzten am raschesten, die ammoniakhaltigen erheblich langsamer und die mit Kochsalzlösung versetzten am langsamsten und mit kaum grösserer Geschwindigkeit als die rein wässrigen Lösungen. Ebenso wurden durch gleiche Volumina Aether aus Lösung 1 am meisten, aus Lösungen 3 und 4 am wenigsten Imidbase extrahirt — genau entsprechend den obigen Folgerungen der Dissociationstheorie. Diese Versuche bestätigen zugleich wieder: erstens, dass die echten Farbstoff-Ammoniumbasen in dissociirtem Zustande nicht nur unmessbare, sondern sehr messbare Zeiten existiren; zweitens, dass nicht (wie l. c. S. 2853 unten angegeben) »Ammoniak fast ebenso schnell wie Natronlauge die Lösung des Hexamethylvioletts entfärbt«; drittens, dass, entgegen der auf S. 2854 ausgesprochenen Ansicht, doch die »überschüssige Natronlauge . . . den schnellen Uebergang der Ammoniumbase in die Pseudobase veranlasst«; zwar nicht durch ihre aussalzende Wirkung, sondern durch die von ihr herrührenden Hydroxylionen — wie denn überhaupt diese Isomerisationsgeschwindigkeit proportional der Concentration der vorhandenen Hydroxylionen ist.

Ich glaube hiernach, die Ergebnisse meiner früheren Versuche in vollem Umfang aufrecht erhalten und wie folgt kurz zusammenfassen zu können:

Die primären und eigentlichen Basen aus den Farbstoffsalzen der Triphenylmethanreihe sind echte Ammoniumhydroxyde von der gleichen Farbe wie die Farbstoffsalze. Sie sind allerdings nicht in »freiem«, d. i. festem, Zustande isolirbar, sondern existiren nur in verdünnter,

¹⁾ Vergl. z. B. Hantzsch und Sebaladt, Zeitschr. phys. Chem. 30, 253.

wässriger Lösung, also in fast völlig dissociirtem Zustande, sind darin aber ebenso scharf nachweisbar, wie z. B. dissociirtes Ammoniumhydrat in wässrigen Ammoniaklösungen. Sie isomerisiren sich mit einer wechselnden, stets aber messbaren Geschwindigkeit autokatalytisch bezw. proportional der Concentration der Hydroxylionen — also bei Anwesenheit von Ammoniak rascher, bei Anwesenheit von Natron noch rascher — zu den Pseudobasen oder Carbinolen. Durch indifferente Medien werden aus wässriger Lösung solcher Basen, die, wie die Fuchsinbase, noch an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten, Anhydride von anderer Farbe (aus Fuchsin die braune Homolka'sche Imidbase) ausgezogen. Diese verhalten sich zu den primären Farbstoff-Ammoniumbasen genau wie Ammoniak zu Ammoniumhydrat; die Imidbase ist deshalb nicht als die wirkliche Base des Fuchsins zu bezeichnen, sondern als deren Anhydrid, wie sie denn auch durch Wasser fast vollständig wieder zur Ammoniumbase hydratisirt und dissociirt wird.

Da B. und V. an die Spitze ihrer Besprechung meiner Untersuchungen (l. c. S. 2851) den Satz gestellt haben, dass diese Farbstoff-Ammoniumhydroxyde in Folge der Bestimmtheit, mit der ich meine Ansichten ausgesprochen habe, »sogar in Lehrbüchern Aufnahme gefunden haben«, so wird man es wohl für gerechtfertigt halten, dass ich in Obigem die nach B. und V.'s Ansicht vermissten »überzeugenden Beweise für die Existenzfähigkeit dieser Ammoniumhydroxyde« im Sinne der Dissociationstheorie nochmals ausführlich gegeben habe.

529. P. van Romburgh: Ueber das Vorkommen von Zimmtsäureestern in einigen Guttapercha-Sorten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Im vorigen Jahre erhielt ich von meinem Collegen, Prof. Wichmann, aus holländ. Neu-Guinea eine Probe von ihm selbst gesammelter Guttapercha, wahrscheinlich von einer neuen Palaquium-Art stammend, zugeschickt. Obgleich diese Guttapercha, laut der von mir ausgeführten Analyse (28.7 pCt. Gutta und 71.3 pCt. »Harze«), zu den minderwerthigen Sorten gehört, war dieselbe nicht spröde. Ich untersuchte die Harze in Gemeinschaft mit Dr. J. Sack. Es konnten zwei verschiedene Producte daraus gewonnen werden, wovon das eine, bei 145—149° unscharf schmelzend, krystallisirte, während das andere, das Hauptproduct, bis jetzt nur amorph erhalten werden konnte. Der