

0.1681 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1891 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 2.448 mg Sbst.: 0.503 ccm N (17°, 759 mm). — 3.571 mg Sbst.: 0.785 ccm N (21°, 757 mm).

C₆H₈O₆N₄ (132). Ber. C 29.80, H 3.45, N 24.18.
Gef. » 30.02, 29.73, » 3.56, 3.46, » 24.18, 24.18.

Bestimmung des Krystallwassers: 0.3326 g Sbst. verlieren bei 100° 0.0270 g H₂O. Ber. H₂O 0.0286.

4. Der Körper C₉H₅O₇N₉: Das Filtrat vom vorigen Körper C₆H₈O₆N₄ + H₂O, das leicht gelb gefärbt ist, wird auf 1/4 seines Volumens eingeengt. Beim Erkalten krystallisierten daraus 1.3 g einer noch goldgelb gefärbten Substanz. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die Substanz C₉H₅O₇N₉ in farblosen, großen, anisotropen, flachen Tafeln oder breiten Prismen mit rhombischer Begrenzung, die sich bei 268° zersetzen.

C₉H₅O₇N₉ ist eine schwache Säure; sie löst sich in Natron in der Kälte langsam auf und fällt bei nicht zu großer Verdünnung mit Mineralsäuren wieder aus. Mit Silbernitrat fallen aus der wäßrigen Lösung zunächst Flocken aus; auf Zusatz von Ammoniak wird die Fällung verstärkt und löst sich dann in geringem Überschuß wieder vollkommen klar auf. Schon nach kurzer Zeit erstarrt aber diese Lösung vollkommen zu einer durchsichtigen Gallerie.

0.1594 g Sbst.: 0.0327 g CO₂, 0.0215 g H₂O. — 2.910 mg Sbst.: 0.894 ccm N (18°, 757 mm). — 2.639 mg Sbst.: 0.800 ccm N (15°, 756 mm).

C₉H₅O₇N₉ (351). Ber. C 31.78, H 1.45, N 35.80.
Gef. » 31.37, » 1.51, » 35.80, 35.74.

5. Der Körper C₅H₆O₄N₄: 1 g des Körpers 4, C₉H₅O₇N₉, wird in wenig Wasser in der Wärme gelöst und solange mit Hydrazinhydrat versetzt, bis die heftige Gasentwicklung beendet ist. Die Flüssigkeit wird so heiß, daß sie bei starker Konzentration ins Sieden gerät. Es entweichen 210 ccm Stickstoff. Schon nach kurzer Zeit fällt ein hellgelber Körper aus. Man saugt ab und wäscht mit Wasser. Erhalten 0.7 g. Der Körper ist eine schwache Säure, gibt die Murexid-Probe, löst sich in Natron, nicht in Soda, und fällt mit Säure wieder aus. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, in Alkohol, Benzol, Ligroin unlöslich. Zur Reinigung wurde die Säure anaerob in Natron gelöst und wieder gefällt. Man erhält schön ausgebildete, dünne, anisotrope Täfelchen, welche in dicker Schicht das Licht gelb durchfallen lassen.

0.1590 g Sbst.: 0.1876 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 2.075 g Sbst.: 0.548 ccm N (20°, 756 mm).

C₅H₆O₄N₄ (186). Ber. C 32.22, H 3.22, N 30.10.
Gef. » 32.18, » 3.48, » 29.72.

236. G. Scheuing und R. Berliner: Die Leukosulfinsäuren der Triphenyl-methan-Farbstoffe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 19. April 1923)

Einer Anregung H. Wielands folgend, haben wir es unternommen, die Untersuchung der Leukosulfinsäuren der Triphenyl-methan-Farbstoffe, die von ihm entdeckt worden sind¹⁾, auszudehnen und insbesondere die durch Luftsauerstoff daraus entstehenden tiefgefärbten Produkte aufzuklären. Da die Leukosulfonsäure des Parafuchsiins²⁾ beständiger ist als die des Krystallviolets und Malachitgrüns, haben wir in der Hoffnung, daß dies auch für die Leukosulfinsäuren gelte, das noch unbekannte Sulfroxylsäure-Derivat des Parafuchsiins als Material für die Untersuchung

¹⁾ B. 52, 880 [1919]. ²⁾ H. Wieland und G. Scheuing, B. 54, 2528 [1921].

gewählt. Aus Parafuchsin läßt sich unter geeigneten Bedingungen durch alkalische Hydrosulfit-Lösung eine kouz. Küpe erhalten, aus der man durch festes Ammoniumchlorid das Ammoniumsalz der Parafuchsin-leukosulfinsäure isolieren kann oder, was bei Krystallviolett und Malachitgrün nicht möglich, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die freie Säure selbst. Beides sind krystallisierte, farblose, in festem Zustand beständige Verbindungen, die in ihrem Verhalten den nur als Natriumsalzen bekannten Krystallviolett- und Malachitgrün-leukosulfinsäuren entsprechen. In verd. kaltem Alkali lösen sie sich, in der Wärme werden sie dagegen durch Alkali schnell zerlegt in Paraleukanilin und Sulfit. Die Autoxydierbarkeit der alkalischen Küpe des Parafuchskins ist nicht so augenfällig, wie bei den beiden andern Farbstoffen, weil das durch den Luftsauerstoff entstehende Sulfit das Auftreten von Farbstoff verhindert, indem es sich an das chinoide System anlagert unter Bildung des farblosen, in Gegenwart von überschüssigem Sulfit beständigen leukosulfonsauren Salzes³⁾. Saugt man aber durch eine neutrale Lösung des Natriumsalzes der Parafuchsin-leukosulfinsäure Luft, so rötet sie sich sofort und bald scheidet sich ein krystallisierter Farbstoff aus. Dieser hat sich als identisch erwiesen mit dem Parafuchsinsalz der Parafuchsin-leukosulfonsäure, das auch aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung des Natriumsalzes der Leukosulfinsäure durch freiwillige Abspaltung von Sulfit entsteht³⁾. Autoxydiert man die Lösung der Leukosulfinsäure in überschüssigem verd. Alkali, so erhält man außer Leukanilin, das durch die nebenhergehende Alkalspaltung entsteht, ein Gemisch von Rosanilin und dem Farbsalz der Leukosulfinsäure. Auch die saure Lösung der Leukosulfinsäure absorbiert gierig den Sauerstoff der Luft und gibt Parafuchsin und schweflige Säure, die sich dann teilweise wiedervereinigen zur Leukosulfinsäure. Wieland hat als Autoxydationsprodukt des Krystallviolett-Derivats der Sulfoxylsäure ein leuchtend blaues, schwefelhaltiges Pulver erhalten, aus dem durch Äther viel Carbinol extrahiert werden konnte. Die Wiederholung des Versuchs ohne freies Alkali hat zwar wahrscheinlich gemacht, daß der nach der Extraktion des Carbinols verbleibende Rückstand, wie beim Fuchsin-Derivat, das Krystallviolettsalz der Krystallviolett-leukosulfinsäure ist, aber der Farbstoff ist nicht krystallisiert und kann nicht umkrystallisiert werden.

Da Fuchsin-Lösungen in Gegenwart überschüssiger Säure nicht sehr intensiv gefärbt sind, ist es möglich, das Verhalten der Parafuchsin-leukosulfinsäure auch in saurer Lösung und gegen Oxydationsmittel zu untersuchen. Bei Luftausschluß ist die Leukosulfinsäure wie die Leukosulfinsäure in kalter verd. Salzsäure unzersetzt löslich. Es findet weder Schwefel-Ausscheidung statt, zu erwarten durch Zerfall freiwerdender Sulfoxylsäure, noch ändert sich der Jodwert der Lösung beim Stehen wesentlich. In der Wärme tritt aber sofort Farbstoff auf, es entwickelt sich schweflige Säure, und die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel. Man findet dann in der Lösung neben dem Carbinol viel Leukanilin (70%), das aber wahrscheinlich erst durch sekundäre Reduktion des Farbstoffs durch die abgespaltene Sulfoxylsäure entsteht. Diese Deutung ergibt sich aus dem Verhalten des Sulfoxylsäure-Derivats gegen Jod. Die saure Lösung verbraucht schon in der Kälte 4 Atome. Da Jod Leukanilin nicht in Rosanilin überführt, muß durch das Jod Spaltung in Farbstoff

³⁾ vergl. B. 54, 2528 [1921].

und Sulfoxylsäure erfolgen und diese wird dann zu Schwefelsäure oxydiert. Die Reaktion führt also nicht, wie man hätte erwarten können, über das Schwefigsäure-Derivat, die Leukosulfonsäure; denn diese wird ja von Jod nicht angegriffen, und es könnten dann nur zwei Atome Jod verbraucht werden. Auch mit andern Wasserstoff-Acceptoren läßt sich der direkte Übergang von der Leukosulfinsäure zur Leukosulfonsäure nicht erzielen. Gibt man zu 1 Mol. der Sulfinsäure in verd. saurer Lösung langsam 1 Mol. Methylenblau, so wird dieses entfärbt, dafür tritt aber intensive Fuchsinfärbung auf, und die Lösung riecht stark nach schwefliger Säure. Zwar ist der Versuch, die freie schweflige Säure gleich nach der Entfärbung des Methylenblaus mit Jod zu bestimmen, gescheitert, weil auch das Leukomethylenblau mit dem Jod reagiert, aber es ist kein Zweifel, daß die Einwirkung des Methylenblaus auf die Sulfinsäure zu Fuchsin und schwefliger Säure führt.

Wieland hat schon beobachtet, daß die sauren Triphenyl-methan-Farbstoffe mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung in der gleichen Weise reagieren wie die basischen. Wir haben aus der Küpe des Aurins durch vorsichtiges Abstumpfen des freien Alkalis das krystallisierte Natrium-salz der Aurin-leukosulfinsäure isoliert. Dieses ist zersetzungsfähiger als die bisher bekannten derartigen Verbindungen und liefert deshalb nur annähernd stimmende Analysenzahlen. Zur Untersuchung ist das durch Absaugen von der Mutterlauge befreite, noch feuchte Salz in Wasser gelöst worden. Der Gehalt an Sulfoxylsäure-Verbindung ist dann jeweils durch Wägen des Leukaurins bestimmt worden, das durch Kochen einer bekannten Menge Lösung mit Alkali und Ansäuern erhalten worden ist. Dabei bedingt zwar die Löslichkeit des Leukaurins in Wasser einen erheblichen Fehler, aber die erhaltenen Werte sind doch untereinander vergleichbar. Im Verhalten entspricht die Aurin-Verbindung vollständig den andern Leukosulfinsäuren. Sie ist in der Kälte gegen Alkali beständig, in der Hitze wird sie dadurch zerlegt in Leukaurin und Sulfit. Die schwach alkalische Lösung verbraucht, zu angesäuerter Jodlösung gegeben, 4 Atome Jod, entfärbt 1 Mol. angesäuerter Methylenblau-Lösung und ebenso 1 Mol. Indigcarmin, was bei der Parafuchsin-leukosulfinsäure nicht quantitativ festzustellen ist, weil Parafuchsin mit Indigcarmin ein unlösliches, tiefgefärbtes Farbsalz gibt. Übrigens reduziert die Aurin-leukosulfinsäure auch in alkalischer Lösung schon in der Kälte Indigcarmin. Die Autoxydation der Sulfinsäure in alkalischer Lösung führt zu Aurin und Sulfit. Verfolgt man die Farbstoffbildung colorimetrisch, so zeigt sich nach einem raschen Anstieg der Farbintensität bis fast zum theoretischen Wert eine langsame Abnahme, und schließlich ist die Lösung zwar noch tief braunrot, tingiert aber nicht mehr. Säuert man jetzt an, so fällt neben Aurin ein farbloser, krystallisierter Körper aus, der sich als *p, p'-Dioxy-benzophenon* erwiesen hat. (Schmp. 206°, gef. C 72.6, H 4.99 statt ber. C 72.88, H 4.71.) Es ist also aus dem Aurin durch den Luftsauerstoff ein Kern herausoxydiert worden. Nun hat schon Zulkowsky⁴⁾ beobachtet, daß alkalische Aurin-Lösungen Sauerstoff absorbieren, und ein »oxydiertes Aurin« isoliert, das er als Peroxyd des Aurins formuliert. Die Wiederholung des Versuchs hat aber ergeben, daß dieses in der Hauptsache Dioxy-benzophenon ist, verunreinigt durch Aurin.

⁴⁾ M. I, 782 [1880].

Wieland hat die durch alkalische Hydrosulfit-Lösung aus den Triphenyl-methan-Farbstoffen erhaltenen Verbindungen als *C*-Sulfinsäuren (I) formuliert, weil sie in alkalischer Lösung beständig sind im Gegensatz zu den durch schweflige Säure erhältlichen Derivaten der Farbstoffe, die er deshalb als saure Schwefligsäure-ester auffaßt. Die genauere Untersuchung derselben durch Wieland und Scheuing⁵⁾ hat aber gezeigt, daß sie sich ebenso gut als *C*-Sulfonsäuren (II) deuten lassen. Die vorliegende Arbeit hat weiter große Ähnlichkeit zwischen beiden Körperklassen ergeben, die Unterschiede sind nicht größer als zwischen den Schwefligsäure-Verbindungen der Aldehyde und ihren Sulfoxyl-Derivaten. Daher scheint es berechtigt, auch die entsprechenden Verbindungen der Farbstoffe gleichartig zu formulieren, obwohl es nicht gelungen ist, den Zusammenhang direkt nachzuweisen. Ob allerdings *C*-Sulfinsäuren und *C*-Sulfonsäuren vorliegen

I. $(\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4)_3\text{C.SO}_2\text{H}(\text{O.SOH})$. II. $(\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4)_3\text{C.SO}_2\text{H}(\text{O.SO}_2\text{H})$. oder saure Sulfoxylsäure-ester und saure Schwefligsäure-ester, muß unentschieden bleiben, da sich die bisher bekannten Reaktionen mit beiden Auffassungen vereinigen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Verküzung von Parafuchsin.

Da Parafuchsin in Wasser schwer löslich ist, wurde die äußerst feine Suspension verwendet, die man durch Zusatz von 3 Mol. $\frac{1}{2}\text{-n}$. Natronlauge zu einer siedend heißen Lösung von Parafuchsin in 3 Mol. $\frac{1}{2}\text{-n}$. Salzsäure und schnelles Abkühlen erhält. Gibt man diese Suspension allmählich durch einen Tropftrichter zu der unter Stickstoff bereiteten Lösung von 10 Mol. Hydrosulfit in 5 Mol. $\frac{1}{2}\text{-n}$. Natronlauge, so erhält man eine nur schwach getrübte, gelbliche Lösung. Diese wird unter Stickstoff filtriert und dann langsam mit 5 Mol. *n*-Essigsäure versetzt. Dadurch fällt die Parafuchsin-leukosulfinsäure in schwach rosa gefärbten Krystallen aus (60%). Sie werden mit wenig verd. Essigsäure gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

0.1866 g Sbst.: 0.4106 g CO_2 , 0.0920 g H_2O , 0.0008 g Asche. — 0.1595 g Sbst.: 0.3510 g CO_2 , 0.0830 g H_2O , 0.0005 g Asche. — 0.2489 g Sbst.: 0.1535 g Ba SO_4 , 0.2184 g Sbst.: 0.1366 g Ba SO_4 .
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 61.4, H 5.7, S 8.64.
Gef. » 60.29, 60.20, » 5.6, 5.7, » 8.47, 8.59.

Sättigt man die wie oben hergestellte Kuppe mit festem Chlorammonium, so erhält man das Ammoniumsalz, das mit etwas Natriumsalz verunreinigt ist.

0.3345 g Sbst.: 0.1859 g Ba SO_4 . — 0.3212 g Sbst.: verbr., mit Natronlauge destilliert. 6.7 ccm $\text{n}/16$ -Salzsäure. — 0.7591 g Sbst.: 0.0028 g Na_2SO_4 .
 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 8.25, NH_3 4.38.
Gef. » 8.12, » 3.54. Na 0.11.

Alkalispaltung. 0.80 g Parafuchsin-leukosulfinsäure werden unter Stickstoff mit 5 Mol. $\frac{1}{2}\text{-n}$. luftfreier Natronlauge in der Kälte versetzt und die etwas getrübte Lösung 15 Min. zum Sieden erhitzt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Leukanilin wiegt 0.61 g (92% d. Th.). Um beigemengtes Rosanilin abzutrennen, werden 0.46 g des Verseifungsproduktes mit 5 Mol. konz. wäßriger schweflige Säure gelöst. Werden dazu 9 Mol. Natronlauge und 10 Mol. Natriumsulfit gegeben, so fällt nur das Leukanilin wieder aus (82%, Schmp. 203° statt 206°), während das Rosanilin als leukosulfonsaures Salz in Lösung bleibt. Diese Trennungsmethode hat sich als bequemer erwiesen als die von Wieland⁶⁾ vorgeschlagenen.

⁵⁾ vergl. B. 54, 2528 [1921].

⁶⁾ B. 52, 380 [1919].

Titrationen: Für die Titrationen ist jeweils 1 Millimol Leukosulfinsäure (0.372 g) unter Stickstoff in 20 Mol. $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gelöst worden. Der Überschuß an Säure ist für die Jodtitrationen nötig, um das störende Ausfallen von Pararosanilin-Jodhydrat zu verhindern und um die Fuchsinfärbung abzuschwächen. Es wurden entfärbt statt 40 ccm:

I. 27.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; II. 27.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; III. 26.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (10 Tage alte Substanz); IV. 22.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (die Sulfinsäure-Lösung hat vor der Titration 2 Tage unter Stickstoff gestanden); V. 72.5 ccm Methylenblau-Lösung, die eingestellt worden war und von der theoretisch 100 ccm hätten verbraucht werden müssen.

Die Jod- und Methylenblau-Titrationen ergeben also trotz aller Vorsichtsmaßregeln immer nur ungefähr 70% der Theorie an Sulfoxylsäure-Derivat.

Die Verunreinigung der Sulfinsäure ist Leukosulfonsäure, wie Versuch V zeigt. Hier läßt sich nach der Methylenblau-Entfärbung ein ganzes Mol SO_2 überdestillieren (verbr. 19.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung statt 20.0 ccm).

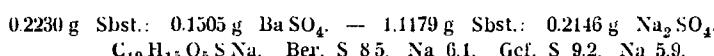
Das Aminoniumsalz liefert bessere Sulfoxylsäure-Werte. Ein Millimol (0.388 g) verbraucht I. 34.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (86% der Theorie); II. 91 ccm Methylenblau-Lösung (91% der Theorie).

Autoxydation des Natriumsalzes der Parafuchsins-leuko-sulfinsäure in neutraler Lösung: 0.372 g Sulfinsäure werden mit 200 ccm Wasser, das 1 Mol. Natronlauge enthält, versetzt und die nur schwach getrübte Lösung mit Sauerstoff geschüttelt. Versuche, den Sauerstoff-Verbrauch zu messen, haben kein befriedigendes Resultat gehabt. Es wird meist etwas weniger als 1 Mol. verbraucht. Als Autoxydationsprodukt lassen sich 0.238 g von dem Parafuchsinsalz der Parafuchsins-leuko-sulfonsäure isolieren (gef. 5.0% S statt 4.9%; die saure Lösung verbraucht in der Kälte kein Jod, liefert jedoch beim Erhitzen SO_2).

Autoxydation des Natriumsalzes der Krystallviolett-leukosulfinsäure in neutraler Lösung: Das aus 5 g Krystallviolett nach Wieland erhaltene Natriumsalz wird mit 1 l Wasser vom Filter gelöst und liefert, durch Luftsauerstoff oxydiert, 2.3 g Autoxydationsprodukt mit 1.7% S. Daraus lassen sich durch wiederholtes Schütteln mit Äther 60% Carbinol, dem erhebliche Mengen Leukokrystallviolett beigemengt sind, isolieren. Der amorphe Extraktionsrückstand zeigt Farbstoffcharakter und enthält 3.7% Schwefel, während sich für das Krystallviolettsalz der Krystallviolett-leukosulfonsäure 3.9% S berechnen. Mit verd. Salzsäure destilliert, geht schweflige Säure über, entsprechend 2.7% S, während der Destillationsrückstand durch Oxydation entstandene Schwefelsäure enthält, entsprechend 0.9% S, also zusammen wieder 3.6% S.

Verkübung des Aurins.

Zu der filtrierten Lösung von 12 g Hydrosulfit in 17.3 ccm n-Natronlauge und 52 ccm Wasser werden unter Stickstoff 5 g Aurin, gelöst in 34.6 ccm n-Natronlauge, gegeben. Die Aurinfärbung verschwindet rasch und dafür scheidet sich das Natriumsalz der Aurin-leukosulfinsäure in äußerst feinen, farblosen Blättchen in geringer Menge aus. Mehr davon (3.5–4.0 g) erhält man durch Abstumpfen der überschüssigen Natronlauge mit 40 ccm n-Essigsäure. Das Salz läßt sich sehr schlecht absaugen und verfärbt sich beim Trocknen stark.



Titrationen: Das aus 5 g Aurin erhaltene noch feuchte Salz wird unter Stickstoff in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Mol. Natronlauge gelöst und von dieser Lösung nach Bedarf in eine Bürette gedrückt.

I. 100 ccm dieser Lösung werden 15 Min. unter Stickstoff gekocht und liefern angesäuert 0.615 g Leukaurin (Schmp. 233°). 21.9 ccm davon entfärbten 20.0 ccm angesäuerter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 14.4 ccm sind nötig, um 200 ccm angesäuerter $\frac{1}{100}$ -n. Methylenblau-Lösung zu entfärbten.

Daraus ergibt sich das Verhältnis Leukaurin:Jod:Methylenblau wie 1:4.0:0.9.

II. Eine zweite, wie vorher hergestellte Lösung hat folgende Werte ergeben: 38.0 ccm sind nötig, um 20.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zu entfärbten. 50.0 ccm verbrauchen, nachdem sie 15 Min. unter Stickstoff gekocht worden sind, 15.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 19.6 ccm sind nötig, um 50.0 ccm angesäuerte Indigcarmin-Lösung in der Kälte (0.0090-molar) zu entfärbten. Verhältnis: Jodverbrauch in der Kälte: Jodverbrauch nach der Alkalispaltung:Indigcarminverbrauch gleich 4:2.4:0.94.

237. G. Scheuing und O. Schaff: Die Brom-Reaktion der Fuchsinschwefligen Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. April 1923.)

Guareschi¹⁾ hat 1913 die Beobachtung gemacht, daß Fuchsinschweflige Säure auch zum Nachweis von Brom dienen kann, da sie damit Rotvioletfärbung gibt, während Chlor wenig intensive Gelbfärbung hervorruft und Jod ohne Einwirkung bleibt. Eine Verwechslung mit der Aldehyd-Reaktion läßt sich vermeiden, besser als nach dem von Guareschi angegebenen Verfahren, wenn man Fuchsinschweflige Säure verwendet, die keine freie schweflige Säure enthält, also eine saure Lösung von Fuchsins-leukosulfonsäure²⁾). Aldehyde geben dann, außer in hoher Konzentration und da erst beim längeren Stehen, keine Färbung. Guareschi hat die Reaktion nicht weiter untersucht; er nahm an, daß der dabei entstehende Farbstoff Tetrabrom-fuchsins sei, weil sich dieses nach einer Bemerkung von Caro und Gräbe³⁾ aus Fuchsins durch Bromwasser bildet. Wir haben im Anschluß an die erwähnte Arbeit von H. Wieland und G. Scheuing²⁾ über die Farbreaktion der Fuchsinschwefligen Säure mit Aldehyd auch diese Reaktion untersucht, um festzustellen, wieweit der Mechanismus der Farbstoffbildung Ähnlichkeit zeigt mit der Aldehyd-Reaktion.

Gibt man zu einem Überschuß von Bromwasser in der Kälte eine verd. salzaure Lösung von Parafuchsins-leukosulfonsäure, so entsteht sofort ein blauer, flockiger Niederschlag. Dieser ist schwefelfrei und macht aus Jodkali Jod frei, enthält also Perbromid. Er stellt ein Gemisch von einem Farbstoff und einem farblosen Körper dar, die auf folgendem Weg getrennt werden können: Das Rohprodukt wird durch Verreiben mit wenig Aceton vom Hauptteil des noch anhaftenden Wassers befreit, dann in Aceton gelöst und mit konz. wäßrigem Bromwasserstoff versetzt. Dadurch fällt der Farbstoff großenteils in langen, feinen, metallisch grünen Nadeln aus. Der andere Gemengteil wird aus der Mutterlauge durch Zugabe von viel Wasser krystallinisch erhalten und nochmal in der gleichen Weise

¹⁾ Fr. 52, 451 [1913]. ²⁾ H. Wieland und G. Scheuing, B. 54, 2527 [1921].

³⁾ A. 179, 203 [1875].