gen tertiärer Monamidinsäuren mittelst salpetriger Säure gewinnen können.

Darnach würde die Hippursäure eine dreibasige Säure von folgender Zusammensetzung geben:

LVI.

Ueber die Darstellung des Fuchsin, einer neuen organischen Base des rothen Farbstoffs aus dem Anilin.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. t. L, p. 870 u. t. LI, p. 356.*)

Im Jahre 1859 nahmen die Hrn. Renard frères und Frank, Fabrikanten zu Lyon, ein Patent auf die Darstellung und Anwendung einer neuen rothfärbenden Substanz, welche sie *Fuchsin*, *Anilinroth* nannten, Sie haben dasselbe dargestellt, indem sie verschiedene Metallverbindungen mit Anilin kochten. Solche sind z. B. $SnCl_2$, $HgCl$, Fe_2Cl_3 , die Bromüre, Jodüre, Fluorüre dieser Metalle, die Sulfate, Nitrate, Chlorate etc. von Quecksilber, Silber, Eisenoxyd etc., kurz alle reducirenden Verbindungen der ersten Ordnung oder Sauerstoffsalze mit Basen, welche fähig sind, in niedrere Oxydationsstufen oder in den metallischen Zustand überzugehen.

Die Hrn. Renard stellen seit Anfang des Jahres 1858, zur Bereitung des Anilinvioletts und des Anilinroths das Anilin nach dem von mir beschriebenen Verfahren dar. (s. dies. Journ. LXII, 469).

Das zu nachstehenden Versuchen verwendete Fuchsin ist aus der Fabrik dieser Herren.

Da die Reaction, durch welche das Fuchsin entsteht, neu war, musste ich vor Allem folgende Fragen zu beantworten suchen:

1. Findet bei der Reaction ein Gewichtsverlust statt oder nicht?

2. Wird die Base der Metallverbindung reducirt oder nicht?

3. Wirkt die Säure des Salzes zur Bildung des Fuchsins mit?

Ad 1. Wägt man die Materialien vor und nach der Reaction, so findet man, dass die *Reaction ohne Gewichtsverlust* stattfindet.

Ad 2. *Die Base der Metallverbindung wird jedesmal reducirt.* In einer ausführlichen Abhandlung werde ich zeigen, dass nur Salze mit reductionsfähigen Basen die rothe Farbe mit Anilin hervorbringen.

Ad 3. *Die Säure der Metallverbindung wirkt bei der Entstehung des Fuchsins nicht direct mit.* Auch diess werde ich in der erwähnten Abhandlung durch zahlreiche Versuche beweisen.

Ich habe aus meinen Versuchen geschlossen: 1) dass nur die Salze mit reductionsfähigen Basen bis zu einem gewissen Punkte fähig sind, die rothe Farbe mit Anilin hervorzubringen, welcher Natur auch die Säure des Salzes sei, 2) dass sich die Säure des Salzes in dem rohen Product der Reaction unverändert wieder findet und folglich 3) dass das negative Element der Metallverbindungen der ersten oder der zweiten Ordnung nicht in die Zusammensetzung des Fuchsins eintreten kann, ausser etwa dem Sauerstoff der Base von Sauerstoffsalzen. In der That ist auch die Zusammensetzung des auf die verschiedenste Weise dargestellten Fuchsins immer dieselbe.

Reindarstellung des Fuchsins. Es ist mir gelungen, das Fuchsin rein darzustellen, Ich führe in meiner Abhandlung zwei Beispiele an, das eine für Ausziehung des Products, das bei Einwirkung des salpetersauren Quecksilberoxyduls entsteht, das zweite für das bei Einwirkung des Zinnchlorids entstehende Product.

Das reine Fuchsin ist eine organische Base, wenig löslich in Wasser; im wasserhaltigen Zustand ist sie dunkelroth und wird erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung mittelst Aether; in diesem Zustande erscheint es in nicht krystallinischen Blättchen von grünem Metallglanz. Es ist löslich mit rother Farbe in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Aceton und giebt nicht krystallisirbare Salze, deren Lösungen im neutralen Zustand roth sind, bei Gegenwart von überschüssiger Säure dagegen gelb. Schweflige Säure entfärbt allmählich seine Lösung, die rothe Farbe erscheint aber wieder beim Concentriren in gelinder Wärme, es verhält sich in dieser Hinsicht also wie die Farbe der Rosenblätter.

Die Formel des Fuchsins ist entweder:

Nach der einen wäre es isomer mit den Azoxybenzid, nach der andern mit dem noch unbekannten Oxyanilin.

Welche der beiden Formeln die richtige ist, muss die Untersuchung der Verbindungen und der Umwandlungsproducte des Fuchsins zeigen. In gewissen Fällen geht seiner Bildung die einer weissen Verbindung voraus, welche in directer Beziehung steht zu der Reaction, durch welche das Fuchsin entsteht und es ist diese Verbindung ebenso ein Glied der Gleichung für diese Reaction, wie das Fuchsin ein Glied der Gleichung ist, durch welche die Bildung einer violett-färbenden Substanz und einer neuen organischen Base von gelber Farbe ausgedrückt wird.

Die rauchende Salpetersäure verändert das Anilin völlig, man sollte daher erwarten, dass die Salpetersäure bei höherer Temperatur nicht neben Anilin existiren könne. Ich habe jedoch gefunden, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul bei 180° und selbst bei 190° seine ganze Säure an das Anilin abgiebt und daraus Nitrat bildet, während seine Base, indem sie einen Theil des Anilins oxydirt, Fuchsin und andere farbige Verbindungen erzeugt, und alles Quecksilber sich im metallischen Zustand ausscheidet.

Das salpetersaure Anilin, das leichter dargestellt werden kann als man bisher glaubte, löst sich in Anilin beim Erwärmen und krystallisirt in der Kälte wieder heraus. Man kann diese Lösung kochen ohne dass sich das Nitrat zersetzt. Ist aber das Anilin ganz abdestillirt, so tritt gegen 200° die Einwirkung auf das Nitrat selbst ein und es erzeugen sich mehrere Producte, unter welchen die rothe Base und die violette Verbindung ist. Diese Wirkung ist jedoch nur secundär vergleichbar mit derjenigen der Agentien, welche eigentlich das Fuchsin bilden.

Gasförmige salpetrige Säure regenerirt aus dem Anilin die Phenylsäure ebenso wie aus den Amidsäuren die entsprechenden Säuren; in Verbindung wirkt die salpetrige Säure jedoch nicht so; man kann z. B. Anilin mit gelbem salpetrigsauren Bleioxyd kochen, ohne dass es zersetzt wird.

Die Chromsäure ist eine Substanz, die energisch auf Anilin wirkt und doch kann man Anilin ohne Veränderung über einfach oder doppelt chromsaurem Kali abdestilliren. Die kräftige Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf das Anilin erklärt sich aus der speciellen Natur seiner Säure.

Die Arseniksäure wird von Anilin unter Bildung von Fuchsin reducirt, es darf diess nicht überraschen, denn diese Säure kann in gewissen Fällen die Rolle einer Base spielen. Tritt sie aber als Säure auf, so wird sie von Anilin so wenig reducirt, als die Salpetersäure; so kann man Anilin ohne Veränderung über saurem arsensauren Kali oder Bleioxyd destilliren. Verbindet man die Arsensäure mit der schwächsten der nicht reducirbaren Basen, mit Thonerde, so wird auffallenderweise die Arsensäure nicht reducirt vom Anilin unter den gleichen Umständen und es bildet sich folglich kein Fuchsin.

Ich habe arsensaures Anilin dargestellt (dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen von der Formel $2C_{12}H_7N, AsO_5, 3HO$) und gefunden, dass sich dieses beim Erwärmen in Anilin löst. Kocht man es mit viel überschüssigem Anilin, so wird seine Säure nicht reducirt, die Lösung färbt sich nicht und es bildet sich selbst

bei 190° keine Spur Fuchsin. Das krystallisirte Arseniat schmilzt gegen 140°, färbt sich bei 160° und selbst bei 170° kaum und entwickelt bei 180° Anilin, bis der Rückstand wesentlich die Zusammensetzung des sauren arsensauren Anilins $C_{12}H_7N, AsO_3, 3HO$ hat; dieses Salz wird alsdann bei 190° oder 200° selbst zersetzt, giebt Wasser, arsenige Säure und eine Quantität Fuchsin, die im freien Zustand, oder repräsentirt durch die Producte seiner Zersetzung, proportional ist der Menge der entstandenen arsenigen Säure.

Man sieht also, dass eine oxydirend wirkende Säure in Verbindung mit der schwächsten nicht reducirbaren Base, der Thonerde, durch Anilin nicht reducirt wird, während eine nicht weniger oxydirend wirkende Säure, die Salpetersäure, verbunden mit der schwächsten der reducirbaren Basen und zugleich der beständigsten, dem Eisenoxyd, mit überschüssigen Anilin auf 180—190° erhitzt, reducirt wird unter Bildung vom salpetersauren Anilin, Eisenoxydul und Fuchsin.

Die reducirbaren Basen, frei oder im wasserhaltigen Zustand, reagiren schwer auf Anilin; wenn man jedoch frisch gefälltes Quecksilberoxyd bei 180° während 30 Stunden mit überschüssigem Anilin digerirt, so tritt Reduction ein, und wenn man die Temperatur auf 190—200° steigert, so bildet sich eine braune Masse aus der kochendes Wasser Fuchsin auszieht. Silberoxydhydrat wird leichter reducirt.

Ich erhielt durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässrigen Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Anilin krystallinische Verbindungen. Sie sind farblos und unlöslich in Wasser, kocht man sie mit Anilin, so bildet sich Fuchsin und das Quecksilber scheidet sich im metallischen Zustand ab. Alle Bedingungen übrigens gleich würde das schwefelsaure und das salpetersaure Anilin ohne Wirkung sein.

Diese neuen Thatsachen zeigen einigermaßen die relative Unabhängigkeit der Base und der Säure in den Salzen. Das Anilin zersetzt die Salze, auf welche es regelmässig wirkt, indem es die Base zuerst angreift und

nur durch eine secundäre Wirkung kann die Säure selbst zersetzt werden. Genau dasselbe findet statt bei der Wirkung der Säure, wo die Säure nur nach der Zersetzung der Base verändert wird.

Der Einfluss der Function eines Körpers zeigt sich bis zur Farbe seiner Verbindungen. Ich werde a. a. Orte diese Idee näher besprechen, für heute will ich sie nur auf das Fuchsin anwenden.

Das Fuchsin giebt mit farblosen Säuren Salze, welche alle roth oder gelb, je nach dem Zustand der Sättigung sind. Das salzsaure, schwefelsaure, salpeter-, oxal-, wein-, arsensaure, phosphorsaure, die Hydrate sind immer roth, wenn keine überschüssige Säure in der Lösung vorhanden ist. Wasserfreies Fuchsin ist in dünnen Blättern im durchfallenden Licht roth, im reflectirten Licht erscheint es grün. Im Zustand der Base ist es immer gefärbt. Spielt es die Rolle einer Säure so ist es farblos; behandelt man z. B. frisch gefälltes Fuchsinhydrat mit Ammoniak, Kali, Barytwasser, so erhält man farblose Lösungen, welche mit einer Säure gesättigt, in dem Augenblick rein roth werden, wo das Fuchsin frei wird und die Rolle einer Base annimmt. Das Fuchsin ist eine sehr schwache Säure, welche sich in kohlen-sauren Alkalien, wie die gelatinöse Kieselsäure löst; diese Lösungen sind gleichfalls farblos. Die Natur des Fuchsin erklärt bis zu einem gewissen Punkt seine Fähigkeit, die Rolle einer Säure spielen zu können.

Genauere Bestimmungen haben mir gezeigt, dass man seine Bildung durch Zinnchlorid durch die Gleichung veranschaulichen kann:

aus welcher hervorgeht, dass die Formel $C_{12}H_6NO$ die richtigere ist. Das Fuchsin ist demnach *Oxyanilin*, oder doch damit isomer. Uebrigens sieht man leicht, dass die basische Natur abgeschwächt ist und die der Säure nahe hervortritt.

Das Fuchsin entsteht endlich auch durch Einwirkung des Jodoform, Kohlenstoffesquichlorür, Jod, Brom, Chlor und des Jodanilin auf Silberoxyd neben anderen zahlrei-

chen basischen oder färbenden Verbindungen, welche ich theilweise schon isolirt habe. *) Endlich habe ich noch gefunden, dass folgende Verbindungen aus Anilin Fuchsin erzeugen können:

1) Eine Verbindung von Zinnchlorid mit Anilin, die schon von Hofmann angegeben worden ist.

2) Eine krystallisirbare Verbindung von Zinnchlorid mit chlorwasserstoffsauerm Anilin.

3) Eine Verbindung von Anilin mit salpetersauerm Quecksilberoxydul.

4) Eine krystallinische Verbindung von salpetersauerm Anilin und salpetersauerm Quecksilberoxydul.

5) Eine Verbindung von Anilin und salpetersauerm Quecksilberoxyd.

6) Krystallinische Verbindungen von salpetersauerm Anilin und salpetersauerm Quecksilberoxyd.

7) Eine sehr schön krystallisirbare Verbindung von Anilin und salpetersauerm Silberoxyd.

8) Farblose Zersetzungsproducte, erhalten aus den meisten dieser Verbindungen.

Die folgenden Verbindungen:

9) Anilin und Chlorzink.

10) Zinnchlorür und salzsaures Anilin geben kein Fuchsin, wenn man sie bis 200° mit Anilin erhitzt.

In meiner erwähnten Abhandlung werde ich zeigen, dass die mit dem Anilin homologen Körper, Toluidin, Xylidin und Cumidin entsprechende Verbindungen geben.

*) Mit Jodoform entsteht eine Base, welche wahrscheinlich das Formyldiphenyldiamin ist, das Hofmann durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin erhalten hat.