

traktion nicht zu vermeidenden Verharzung des empfindlichen Pelletierins herrühren, so ist das Pelletierin zweifellos auch als ein Hauptalkaloid des Granatapfelbaumes anzusehen. In unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand glaubten wir, diese Tatsache auf Grund einer kurzen Notiz Tanrets schon hervorheben zu können. Iso-pelletierin und 1-( $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on kommen nur in ganz untergeordneten Mengen vor. Wir glauben daraus folgern zu dürfen, daß diese beiden Alkaloide in der Pflanze möglicherweise die Rolle von Zwischenstufen zur Bildung von Methyl-isopelletierin und Pseudopelletierin spielen, und daß sie aus diesem Grunde bald nach ihrer Bildung wieder verschwinden.

#### 111. E. Wedekind und H. Rheinboldt: Die Kongofarbstoffe und die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 17. März 1919.)

W. M. Bayliß hatte beobachtet<sup>2)</sup>, daß gut gewaschenes Aluminiumhydroxyd, das zu einer Lösung der kolloiden blauen Kongosäure hinzugefügt wird, den Farbstoff unter Blaufärbung aus der Lösung entfernt und auf sich niederschlägt. Wird etwas von dieser blauen Substanz in Wasser suspendiert und erwärmt, so tritt ein Farbumschlag nach rot ein. Es schien also das Hydroxyd zunächst mit der Säure eine Adsorptionsverbindung eingegangen zu sein, da diese die blaue Farbe der Kongosäure besitzt, während sich beim Erhitzen das Aluminiumsalz der Kongosäure mit der gewöhnlichen roten Farbe der Kongorotsalze bildete. Damit schien der Übergang einer Adsorptionsverbindung in ein normales Salz augenfällig verwirklicht zu sein. Später teilte Bayliß mit<sup>3)</sup>, daß die Erscheinung noch besser als mit gefällttem Aluminiumhydroxyd mit den Hydrosohlen des Zirkonium- und Thoriumhydroxydes sich zeigen lasse.

Nach unseren Beobachtungen<sup>4)</sup> tritt derselbe Vorgang ein, wenn bis zur deutlichen Blaufärbung angesäuerte Kongorotlösung mit Zir-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit — und damit in Zusammenhang stehende andere Untersuchungen über Adsorption — wurden begonnen im Chemischen Institut der Universität Straßburg und, nachdem diese durch die Franzosen geschlossen worden war, in Karlsruhe weitergeführt; dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe und seinem Direktor Exzellenz Engler sind wir für die gewährte Gastfreundschaft zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Koll.-Ztschr. 3, 225 [1908].

<sup>3)</sup> Proc. Royal. Soc. London Serie B 84, 81 (C. 1911, II 1095).

<sup>4)</sup> E. Wedekind und H. Rheinboldt, B. 47, 2150 [1914].

konoxydhydrat versetzt wird. Unabhängig von Bayliß kamen wir damals zu der Erklärung, daß in der blauen Adsorptionsverbindung die Vorstufe der chemischen Verbindung zwischen Zirkonhydroxyd und Kongosäure vorliege. Diese Auffassung war zunächst begründet in der Anschauung von G. Schultz<sup>1)</sup>, daß aus dem roten Natriumsalz der Benzidin-disazo-naphthylamin-disulfonsäure durch Säuren die freie Sulfonsäure, welche blau ist, entstehe. Die Farbänderung konnte erklärt werden durch die Annahme einer verschiedenen Struktur von Salz und freier Farbstoffsäure.

Verschiedene neuere Beobachtungen schienen jedoch eine Nachprüfung der damaligen Anschauung erforderlich zu machen.

Schon St. Schimansky<sup>2)</sup> gibt an, das blaue Derivat des Kongorots sei nicht die freie Farbstoffsäure, sondern eine leicht zersetzliche additionelle Säureverbindung der Amidogruppe. Durch andauerndes Waschen gehe der blaue Körper infolge Abspaltung der Mineralsäure mit rotbrauner Farbe in Lösung. Dies sei die eigentliche freie Kongosäure.

Während diese Anschauung von Julius Wagner<sup>3)</sup> übernommen wurde, der den blauen Farbstoff als das »salzsaure Salz der Säure des Kongorots« bezeichnet, wird sie von F. Glaser<sup>4)</sup> bekämpft auf Grund der Beobachtung, daß sich in Platingefäßen — selbst bei wochenlangem Waschen — keine Spur von Rotfärbung bemerkbar machte. Wurde jedoch etwas von der ausgewaschenen Säure in ein Reagensglas gegeben, so ging sie in kurzer Zeit unter Rotfärbung in Lösung. Glaser schließt daraus, daß die von Schimansky beobachtete Rotfärbung auf Alkaliabgabe des Glases zurückzuführen sei, und behauptet, die blaue Farbstoffsäure enthalte überhaupt keine Salzsäure. Hierfür werden von Th. Bohojavlsky<sup>5)</sup> quantitative analytische Belege beigebracht.

Dennoch sah auch Schaposchnikow<sup>6)</sup> die Existenz zweier strukturisomerer Kongofarbstoffsäuren vor, neben der blauen von chinoider Struktur die einer roten azoiden Säure, die von A. Hantzsch<sup>7)</sup> tatsächlich isoliert wurde. Nach Schaposchnikow existiert das

<sup>1)</sup> Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. II, 303 [1887/1890]. Die 3. Auflage [1901] bringt die Angabe nicht mehr.

<sup>2)</sup> Mitt. d. Technolog. Gewerbe-Mus. Wien, Neue Folge 10, 40 [1900] (C. 1900, I 423), sowie Z. Ang. 1900, 594.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 27, 144 [1901].

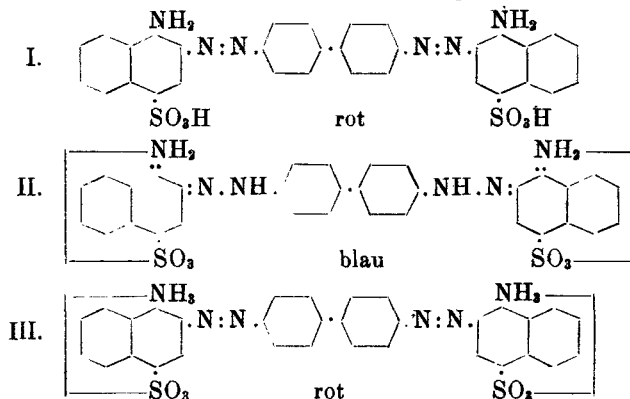
<sup>4)</sup> Fr. 41, 39 [1902].

<sup>5)</sup> Z. f. Farbenind. 11, 303—305 [1912].

<sup>6)</sup> Z. f. Farbenind. 11, 355 f. [1912]; vergl. auch **ZK.** 44, 1813 [1912]; C. 1913, I 1472.

<sup>7)</sup> B. 48, 158 [1915]; vergl. auch Z. El. Ch. 20, 480 [1914].

Kongorot von der gewöhnlich angenommenen Struktur nur unter Verhältnissen, welche eine Hydrolyse ausschließen. Unter anderen Umständen zerfällt das Sulfosalz teilweise unter Bildung der wasserlöslichen braunen Säure der Formel I. Säuren rufen eine Umordnung der Bindungen im Sinne der chinoiden Struktur hervor, so daß der blauen Kongosäure die Formel II zukommt. Da sich die chinoiden Form durch geringere Stabilität als die azoide auszeichnet, so kann die Rückverwandlung in letztere mit großer Leichtigkeit z. B. schon infolge von Spuren Alkalis eintreten<sup>1)</sup>. Hantzsch gibt für die von ihm isolierte azoide rote Säure die Schreibweise der Formel III und stimmt damit mit der Auffassung Schaposchnikows überein.



Außerdem liegen noch einige Mitteilungen vor, welche erkennen lassen, daß der Farbumschlag der blauen Kongosäure in rot nicht ohne weiteres mit einer Salzbildung identifiziert werden darf.

M. Scholtz<sup>2)</sup> beobachtete, daß durch Salzsäure gebläute Kongorotlösung durch Zusatz von Alkohol in Rot umschlägt, und glaubte, das Kongorot zu den »amphoteren« basischen Indicatoren rechnen zu müssen. Die blaue Säure löst sich auch in Aceton und Glycerin<sup>3)</sup> mit roter Farbe. Nach Hantzsch<sup>4)</sup> liegt in diesen Lösungen die azoide

<sup>1)</sup> Diese große Empfindlichkeit war bereits P. Julius aufgefallen, der angibt, daß ein mit Kongorot gefärbter und durch Säure gebläuter Papierstreifen schon durch die Einwirkung von Tabakrauch rot wird. Chem. Ind. 9, 109 [1886]; vgl. auch L. Storch, C. 1887, 1412.

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 10, 551 [1904]. <sup>3)</sup> E. Brücke, M. 9, 39 [1888].

<sup>4)</sup> l. c. 158. M. Heidenhain denkt an eine Salzbildung zwischen Farbstoffsäure und Alkohol. Da Benzopurpurin- und Kongosäure sich nur in wäßrigem Alkohol — in absolutem nicht — mit der roten Farbe ihrer Salze lösen, nimmt er an, daß sie durch Wasser ionisiert und zu Umsetzungen befähigt werden. Pflüg. Arch. 100, 217 (C. 1904, I 116).

Modifikation der Kongosäure vor, da sie mit der roten Natriumsalzlösung optisch identisch sind. Die alkoholische Lösung von Kongorot bleibt sogar nach Zusatz von überschüssiger Mineralsäure noch lange rot<sup>1)</sup>, während die wäßrige Lösung zu den empfindlichsten Indicatoren für Säuren gehört.

Leonor Michaelis und Peter Rona<sup>2)</sup> beobachteten, daß die violette Färbung, welche durch Versetzen einer Kongorotlösung mit einer sehr verdünnten Säure erhalten worden war, durch Zusatz geeigneter Mengen eines beliebigen Neutralsalzes sich deutlich nach rotviolett oder fast rot ändert. Nach J. M. Kolthoff<sup>3)</sup> ist der Einfluß von Neutralsalzen auf Kongo sehr groß.  $\frac{1}{50}$ -n.  $H_2SO_4$ -Lösung, mit Kochsalz gesättigt, wird durch Kongorot rot gefärbt; 1 % Kochsalz macht Kongorot als Indicator unbrauchbar. In Fällen mit genügendem Salzzusatz beobachteten Michaelis und Rona nach längerem Stehen ein Ausflocken des Farbstoffs. Am stärksten wirkte in dieser Beziehung Aluminiumchlorid, schwächer Magnesium- und Bariumchlorid, die geringste Einwirkung zeigten Salze mit einwertigem Kation. Wegen dieser Analogie mit der Kolloidflockung kamen die Verfasser zu der Annahme, daß der Farbenumschlag auf eine Vorstufe der Ausflockung<sup>4)</sup> zu beziehen sei, zumal experimentell ermittelt wurde, daß der Vorgang nicht auf einer Verminderung der Konzentration der Wasserstoffionen beruhte<sup>5)</sup>.

Bei der Nachprüfung unserer früheren Beobachtungen (I. c) zeigte sich, daß eine wäßrige Lösung von Kongorot, welche durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure auf die Umschlagfarbe (violett) eingestellt

<sup>1)</sup> E. Brücke, M. 9, 37 [1888].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 14, 251 [1908]. Diese Erscheinung wurde bereits von E. Brücke studiert, M. 8, 97 u. 633 [1887]; 9, 35 [1888].

<sup>3)</sup> Chemisch Weekblad 13, 284 [1916] (C. 1916, II 277).

<sup>4)</sup> Die Vorstellungen von Michaelis und Rona mögen ein Vorläufer sein zu der Theorie von Wo. Ostwald (vergl. Koll.-Ztschr. 10, 97 [1912]), der den Farbenumschlag der Indicatoren allgemein kolloidchemisch auf Veränderungen des Dispersitätsgrades zurückzuführen sucht. Diese Theorie ist jedoch durch zahlreiche Untersuchungen widerlegt oder eingeschränkt worden; vergl. A. Hantzsch, Koll.-Ztschr. 15, 79 [1914]; K. Voigt, ibid. 15, 84 [1914] und H. R. Kruyt und J. M. Kolthoff, ibid. 21, 22 [1916] u. a. Nach einer soeben erschienenen Mitteilung glaubt Wo. Ostwald in dem Sonderfall des Kongorubins eine Stütze seiner Theorie gefunden zu haben. Koll.-Ztschr. 24, 67 [1919]. Bezüglich des Kongorots vgl. auch L. Berzeller, Bio. Z. 84, 160 [1917].

<sup>5)</sup> Dieser Erklärung bedient sich dagegen N. Schoorl (Chem. Weekblad 3, 771 [1906] (C. 1907, I 502) für die Beobachtung, daß Kongorot — auf Zwischenfarbe eingestellt — beim Erwärmen wieder rot wird.

wurde, sich beim Erhitzen rötet; nach dem Abkühlen kehrte jedoch die ursprüngliche Färbung wieder. Setzt man soviel Säure zu, daß deutliche Blaufärbung vorliegt, so bleibt die Erscheinung aus<sup>1)</sup>.

Die reversible Farbumkehr wird hervorgerufen durch anorganische und organische Säuren und deren saure Salze. Auch mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff tritt die Erscheinung auf; jedoch kehrt bei diesen flüchtigen Säuren nach längerem Erhitzen die Ausgangsfärbung nicht wieder zurück: die Flüssigkeit bleibt dauernd rot. Borsäure wirkt nur in konzentrierter Lösung ein; während eine kaltgesättigte Lösung nur eine Farbänderung nach violett hervorruft, färbt die kochend gesättigte Lösung reinblau und erstarrt beim Erkalten zu einem blauen Krystallbrei<sup>2)</sup>.

Wird in gekühlte Kongorotlösung Blausäure eingeleitet, so schlägt die Farbe bald über rotbraun nach violett um.

Phenol bleibt selbst in erheblicher Konzentration ohne Einwirkung, während Enole Violettfärbung hervorrufen<sup>3)</sup>.

Dies steht im Einklang mit der Klassifikation der Säuren, wie sie von Walker<sup>4)</sup> nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit gegeben wird. Bleibt man bei der Anschauung, daß durch Säuren die blaue Kongosäure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird<sup>5)</sup>, so findet diese ihren Platz unter den allerschwächsten Säuren, zwischen Blausäure und Phenol.

Wird nun zu einer bis zur Zwischenfärbung angesäuerten Kongorotlösung Zirkonoxxydhydrat-Gel gegeben, so bleibt die beim Erhitzen aus dem blauen Adsorptionsprodukt entstehende Verbindung auch nach dem Erkalten rot gefärbt, bekundet also dadurch einen markanten Unterschied gegen die vorher beschriebene Erscheinung. Die überstehende Flüssigkeit reagiert neutral. Das verwendete Zirkonoxxydhydrat löste sich in kalter verdünnter Salzsäure sehr schwer, beim Erhitzen jedoch vollständig auf. Es lag daher die Annahme nahe, daß die Erscheinung in der Entfernung der freien Säure ihre Erklärung fände, ähnlich wie dies bei den flüchtigen Säuren —

<sup>1)</sup> Nach Schoorl (l. c.) erklärt sich der Farbumschlag aus der »Veränderung, welche der Quotient  $H:OH$  infolge der gesteigerten Dissoziation von Wassermolekülen erfährt«; ebenso Brücke, M. 9, 33 [1888].

<sup>2)</sup> Vgl. die Versuche von E. Brücke, M. 9, 31 ff. [1888].

<sup>3)</sup> Zu den Versuchen diente Kongorot (Mercks Indikatoren), das sich als nicht frei von Kochsalz erwies.

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 32, 137 [1900].

<sup>5)</sup> Diese Anschauung findet sich am deutlichsten ausgesprochen bei E. Erdmann, Ch. I. 10, 430 [1887]. Die Leitfähigkeit der Kongosäure selbst ist nicht zu ermitteln, da sie in molekulardisperser wäßriger Lösung nicht bekannt ist, vergl. Pelet-Jolivet und A. Wild, Koll.-Ztschr. 3, 175 [1908].

Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Blausäure — unmittelbar beobachtet wurde. Es zeigte sich jedoch, daß die beim Erhitzen entstandene rote Verbindung sich ganz wesentlich unterscheidet von dem ursprünglichen Kongorot. Borsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure, und selbst geringe Mengen ganz verdünnter Salzsäure bleiben ohne Einwirkung, selbst wenn man anstatt des Gels bei 120° getrocknetes Zirkonoxhydhydrat verwendet. Wird die überstehende Flüssigkeit abgossen und der Bodensatz unmittelbar mit einem großen Überschuß verdünnter Essigsäure gekocht, so bleibt die rote Farbe bestehen, wird höchstens etwas brauner. Konzentrierte Essigsäure erzeugt Mißfärbung, bläut jedoch nicht, 2-n. Mineralsäuren verursachen sofort Blaufärbung. Aus essigsaurer Lösung entsteht also stets die rote Verbindung. In dieser Form eignet sich die Erscheinung auch am besten als *Vorlesungsversuch*. Man versetzt stark essigsaurer Kongorotlösung mit trockenem Zirkonoxhydhydrat<sup>1)</sup>, schüttelt um und dekantiert nach dem Absitzen. Füllt man mit Wasser auf, das man ansäuern kann, so erhält man einen blauen Bodensatz unter saurer Flüssigkeit, der sich beim Erhitzen rötet und rot bleibt (es genügt, kochendes Wasser zuzugießen).

Um die Erscheinung weiter aufzuklären, wurde die Einwirkung der freien Farbstoffsäuren auf Hydrogele untersucht.

Die freien Säuren wurden hergestellt durch Fällen der wäßrigen Lösungen mit Salzsäure. Die blauen Niederschläge wurden auf der Nutsche abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und, in Wasser suspendiert, der Dialyse unterworfen. Die Dialyse ergibt nach vier- bis sechswöchiger Dauer tiefgefärbte klare Lösungen, tiefindigblau bei der Kongosäure, braunviolett bei der Säure der Benzopurpurine. Beim Erhitzen im Quarzrohr erleiden diese Lösungen keine Veränderung, selbst nicht bei längerem Kochen, und sind auch nach darauffolgendem 24-stündigem Stehen in der Färbung nicht verändert<sup>2)</sup>. Auch Erhitzen im ausgedämpften Jenaglas bewirkt keine Veränderung. Beim Kochen im gewöhnlichen Reagensglas färben sich die Lösungen rot und behalten diese Farbe nach dem Erkalten bei.

<sup>1)</sup> Es eignet sich hierzu z. B. das Zirconium oxydatum hydricum von Merck. Da dieses Präparat nur geringe Adsorptionskraft besitzt, kann man auch Faserterre nach H. Wislicenus (Merck) nehmen, welche den Gelen an Adsorptionskraft gleichkommt. Allerdings wird die rote Farbe nicht so rein, da die Aluminium-Verbindung empfindlicher gegen Säuren ist. Für den Zusatz auf Umschlagfarbe eingestellten Kongorots eignet sich die Faserterre infolge ihrer schwach alkalischen Reaktion nicht, welche eine sofortige Rötung bereits in der Kälte verursacht.

<sup>2)</sup> Die bei kürzerer Dialyse erhaltenen, sehr schwach gefärbten Lösungen zeigen mitunter Farbumkehr, vergl. Hantzsch, l. c. 163.

Die Lösungen sind außerordentlich empfindlich gegen Alkalien und färben sorgfältig gereinigte Baumwolle<sup>1)</sup>, Filtrierpapier sowie die Dialysierschläuche rot an. Weder Wolle noch Seide werden gefärbt.

Die Hydrogele von Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd, Lanthanoxyd, Zinkoxyd, Berylliumoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd reißen die blauen Mizellen nieder und gehen beim Erhitzen oder längerem Stehen in rotgefärbte Verbindungen über, welche die rote Farbe dauernd beibehalten. Dagegen adsorbieren die Hydrogele der Kieselsäure, Metazinnsäure, Titansäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure die Farbstoffsäuren nicht, und auch bei längerem Erhitzen tritt eine Farbänderung nicht ein<sup>2)</sup>.

Elektrolytfreie saure Gele adsorbieren die Kongofarbstoffsäuren nicht und verursachen keine Farbänderung beim Erhitzen; von basischen Gelen werden die Farbstoffsäuren adsorbiert und nehmen beim Erhitzen die rote Farbe an, welche für ihre Salze charakteristisch ist.

Es ist eine durchgehende Erscheinung, daß saure Farbstoffe (mit negativer Ladung) nur von basischen Hydrogelen, nicht dagegen von sauren adsorbiert werden. Darüber wird in einer besonderen Arbeit ausführlich berichtet werden.

Fassen wir die angeführten Beobachtungen nunmehr zusammen, so ständen wir auf dem Boden der früheren Anschauung vor der Tatsache, daß die Kongosäure zu den allerschwächsten Säuren gehört, aber dennoch befähigt ist, mit einer schwachen Base wie dem Zirkonhydroxyd, welche zudem in verdünnter Mineralsäure schwerlöslich ist, ein normales Salz zu bilden. Ein Analogon hierzu könnte allenfalls das Zirkoncarbonat<sup>3)</sup> sein<sup>4)</sup>. Die Annahme eines normalen Zirkonsalzes der Kongosäure muß aber wohl ausscheiden.

Wir glauben daher, die ganze Erscheinung, von den Anschauungen von Schaposchnikow und Hantzsch ausgehend, folgendermaßen erklären zu sollen. In der wäßrigen Lösung des Kongorots ist entsprechend der Hydrolyse stets ein mehr oder minder großer Teil der roten azoiden freien Kongosäure vorhanden<sup>5)</sup>. Wasserstoffionen bewirken

<sup>1)</sup> Bohojavlensky, Z. f. Farbenind. 11, 322 [1912].

<sup>2)</sup> Voraussetzung ist, daß die Gele vollkommen elektrolytfrei sind. Andernfalls werden die Farbstoffsäuren ausgeflockt und durch etwa vorhandene Spuren von Mineralsäuren ein falsches Resultat beim Erhitzen vorgetäuscht, vergl. unsere erste Mitteilung B. 47, 2150 Anm. 2 [1914].

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch 7. Aufl., Bd. VI, 38.

<sup>4)</sup> Die wahre Stärke der Kohlensäure ist indessen größer, als früher angenommen wurde; vergl. A. Thiel und R. Strohecker, B. 46, 867 [1914].

<sup>5)</sup> Zu einer ähnlichen Auffassung über die Farbstoffe in wäßriger Lösung kommt W. Biltz, Ph. Ch. 77, 112 [1911].

deren Umlagerung in das blaue unlösliche Isomere. Die Blaufärbung des Kongorots durch schwache Säuren läßt daher keinen Schluß auf die Stärke der Kongofarbstoffsäure zu. Diese Deutung erklärt zugleich die Farbumkehr der angesäuerten Lösung durch Neutralsalze, Alkohol und Aceton, da durch diese Zusätze die Hydrolyse zurückgedrängt wird. Die reversible Farbumkehr der auf Zwischenfärbung eingestellten Kongorotlösung beim Erwärmen entspricht dem von Hantzsch<sup>1)</sup> beobachteten Übergang der blauen Säure in das rote Isomere beim Erhitzen.

Wir deuten also den Vorgang der Adsorption der Kongosäure zusammenfassend so, daß zunächst die freie blaue Säure mit den Gelen Adsorptionsverbindungen bildet. Durch Erwärmen oder längeres Stehen schlägt die Farbe nach rot um, indem — wahrscheinlich über die rote azoide Säure — eine chemische Verbindung von Base und Säure entsteht, jedoch nicht ein normales Salz, sondern wohl ein Komplexsalz im Sinne von P. Pfeiffer<sup>2)</sup>, in welchem die an sich nur sehr schwache Salzbildung verstärkt wird durch die bindende Kraft von Nebenvalenzen. Hierdurch wird wiederum die größere Beständigkeit dieser Verbindungen (s. o.) im Gegensatz zum Kongorot selbst erklärt.

Wie das Kongorot verhalten sich die Farbstoffe, die sich von ihm dadurch ableiten, daß der zentrale Benzidinkern durch andere Gruppen wie *o*-Tolidin, Dianisidin, Naphthylendiamin . . ersetzt ist. Es sind daher die beschriebenen Erscheinungen in gleicher Weise auf das Benzopurpurin 4 B, Benzopurpurin 10 B und Naphthylenrot . . zu übertragen. Ähnlich verhalten sich auch einige Farbstoffe, die sich von diesen durch Verschiedenheit der Seitengruppen unterscheiden, z. B. Benzoorange R (Benzidin disazo-salicylsaures-naphthionsaures Natrium) Kongo-Korinth G (Benzidin-disazo-naphthionsaures- $\alpha$ -naphthol-monosulfonsaures Natrium), Kongo-Korinth B (*o*-Tolidin-disazo-naphthionsaures- $\alpha$ -naphthol-monosulfonsaures Natrium).

So liegt in der beschriebenen Erscheinung tatsächlich ein Fall vor, der als experimentelle Bestätigung der bekannten plausiblen Vorstellung gelten kann, daß einer chemischen Reaktion — besonders im heterogenen System — eine Adsorption, d. h. die primäre Bildung einer Adsorptionsverbindung, vorangeht. Bei Vorgängen, die zu ungefärbten Verbindungen führen, ist es schwierig,

<sup>1)</sup> l. c. 163.

<sup>2)</sup> s. K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, 585 [1918].



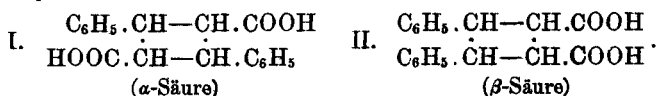
einen derartigen Nachweis mit Sicherheit zu erbringen<sup>1)</sup>, wie schon aus unseren früher beschriebenen Versuchen (l. c., S. 2149) mit Zirkon-oxydhydrat und Phosphorsäure hervorgeht. Andererseits liegen uns Beobachtungen vor, welche zeigen, daß der hier beschriebene Fall nicht auf die Farbstoffklasse des Kongorots beschränkt ist (z. B. Salzbildung der Rosanilinbasen).

Heidelberg und Karlsruhe, im März 1919.

## 112. Hans Stobbe: Zur Konstitution der Truxillsäuren und des Truxons.

(Eingegangen am 31. März 1919.)

Die beiden aus den Coca-Alkaloiden gewonnenen, gegen kalte Permanganatlösung beständigen Truxillsäuren sind nach C. Liebermann Cyclo-butan-Derivate:



Als Beweise für die Formel der  $\beta$ -Säure (II.) gelten kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure<sup>2)</sup>, des Methylesters<sup>3)</sup> und des normalen inneren Anhydrids<sup>4)</sup>, Bildung von Benzil bei stärkerer Oxydation<sup>5)</sup>, Auftreten von Stilben<sup>6)</sup> bei der Destillation, Bildung eines dem Anhydride entsprechenden Anilids, Phenylhydrazids und eines Fluoresceins<sup>7)</sup>.

Die Formel der  $\alpha$ -Säure (I.) ist bei weitem nicht so gut begründet. Sie stützt sich nur auf die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Amylesters<sup>8)</sup>; auf das Ausbleiben von Benzil bei der Oxydation, auf die Bildung eines polymeren, nicht normalen Anhydrids<sup>9)</sup>, das kein Fluorescein liefert, und schließlich auf die Über-

<sup>1)</sup> Meistens wird auch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Adsorptionsverbindung in die eigentliche chemische Verbindung so groß sein, daß der Nachweis der ersteren nicht möglich ist.

<sup>2)</sup> Hesse, A. 271, 193 [1892].

<sup>3)</sup> Liebermann, B. 22, 2243 [1889].

<sup>4)</sup> Liebermann und Sachse, B. 26, 835 [1893].

<sup>5)</sup> Liebermann, B. 22, 2254 [1889].

<sup>6)</sup> Liebermann, B. 22, 2255 [1889]. Zuerst als Distyrol angesehen, vergl. Erlenmeyer, A. 372, 247 [1910]; Liebermann, B. 43, 1543 [1910].

<sup>7)</sup> Liebermann und Sachse, B. 26, 835 [1893].

<sup>8)</sup> B. 22, 2242 [1889]. <sup>9)</sup> B. 26, 835 [1893].