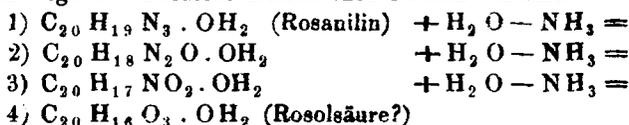


#### 41. C. Liebermann: Ueber eine neue Zersetzungsweise des Rosanilins.

(Vorgetr. vom Verf.)

Die Wichtigkeit, welche der früher von Caro \*) und Wanklyn behauptete und durch die neueren Arbeiten von Fresenius \*\*), Dale und Schorlemmer \*\*\*) und Baeyer †) wahrscheinlicher gewordene Zusammenhang zwischen der Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure für unsre Kenntniss der Farbstoffe besitzt, veranlasste mich, noch vor dem Erscheinen der Abhandlungen von Fresenius und von Dale und Schorlemmer, nach einem neuen Wege zur Entscheidung dieser Frage zu suchen. Indem ich Wasser bei höherer Temperatur auf Rosanilin oder dessen Salze einwirken liess, also ein Mittel anwandte, das C, H, O haltige Farbstoffe, wie ich öfter zu bemerken Gelegenheit hatte, meist unverändert lässt, hoffte ich die im Rosanilin enthaltenen Imidgruppen einfach als Ammoniak entfernen und Sauerstoff an ihre Stelle setzen zu können. Der Uebergang vom Rosanilin zu dem stickstofffreien Rosolsäure-artigen Körper könnte dann in den aus folgenden Formeln ersichtlichen Phasen verlaufen



Der Versuch hat meine Erwartungen grossentheils bestätigt, und obwohl ich trotz längerer Beschäftigung mit dem Gegenstande noch nicht das volle Bild der Reaction zu geben vermag, so theile ich doch heute schon Einiges mit, das nach einer grossen Zahl von Analysen als feststehend betrachtet werden darf.

Bis 220° wirkt Wasser auf Rosanilin oder ein Salz ††) desselben fast gar nicht ein. Erhitzt man aber mehrere Stunden auf 235°, so zeigt das erkaltete Rohr eine weinrothe Flüssigkeit, in welcher sich etwas Harz und eine beträchtliche Menge rother Krystallnadeln befinden. Beim Oeffnen des Rohrs ist kein Druck, aber der Geruch nach Phenol und Ammoniak bemerkbar und die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Beschickt man das Rohr mit etwas grösseren Mengen Fuchsin, so zeigt sich das Phenol oft in kleinen Oeltröpfchen in der ausgezogenen Rohrspitze, welche genügen, dasselbe durch alle seine Reactionen, auch durch die weniger empfindliche von Lex, nachzu-

\*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100. S. 49. u. Zeitschr. f. Chem. 1866 S. 563.

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 1871. No. 10.

\*\*\*\*) Diese Berichte IV. 971.

†) Diese Berichte IV. 660.

††) Ich habe mich in diesen Versuchen vorzugsweise des salzsauren Salzes bedient, weil dasselbe leichter zersetzt wird als die freie Base.

weisen. Anfangs glaubte ich in den Krystallen ein unter Austritt von Phenol entstandenes Zersetzungsprodukt des Rosanilins vor mir zu haben; der Verlauf der Untersuchung hat mich jedoch dazu geführt, die Entstehung des Phenols einer sekundären Reaction zuzuschreiben, welche wahrscheinlich mit der nie fehlenden Harzbildung in Beziehung steht.

Es lassen sich nun aus dem Rohrinhalt leicht zwei Substanzen isolirt darstellen. Die kalt filtrirte Flüssigkeit setzt beim Eindampfen, unter Entweichen des Ammoniaks, farblose Krystalle, die allmählig roth werden, ab. Nachdem deren Ausscheidung beendet und filtrirt worden ist, enthält das Filtrat neben bedeutenden Mengen Salmiak und etwas arsensaurem Ammon nur noch geringe Quantitäten organischer Substanz, in welcher Anilin höchstens spurenweis sich findet.

Die Krystalle sind in kochendem Wasser und in Alkohol mit rother Farbe löslich und lassen sich aus diesen Mitteln in hübschen rothen Nadeln umkrystallisiren. Substanz von verschiedener Darstellung und Reinigung lieferte, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, in drei übereinstimmenden Stickstoffbestimmungen den der Formel 3) zukommenden N-Gehalt. Die Verbindung verhält sich wie eine schwache Säure, löst sich mit kirschrother Farbe in  $\text{NH}_3$  und wird bei der Neutralisation wieder gefällt, doch löst ein Ueberschuss von Salzsäure einen grossen Theil der Fällung wieder auf. Sie lässt sich durch Reduktionsmittel in eine farblose Substanz überführen.

Wäscht man den Rohrückstand mit kaltem Wasser und zieht ihn dann mit kochendem aus, so lässt dieses beim Erkalten andre ebenfalls rothe, dem Rosanilin ähnliche Krystallnadeln ausfallen. Ein kleiner Theil dieser Fällung löst sich mit rother Farbe in kaltem Ammoniak, der grösste bleibt nach dieser Behandlung unlöslich auf dem Filter zurück. Er lässt sich in derselben Weise wie die vorige Verbindung umkrystallisiren.

Vier mit Substanzen von getrennter Darstellung und Reinigung angestellte Stickstoffverbindungen ergaben übereinstimmend den von Formel 2) geforderten Stickstoffgehalt.

Diese Verbindung zeigt basische Eigenschaften, ihre salzsaure Lösung wird durch Alkalien gefällt. Sie giebt mit Platinchlorid eine glartige Verbindung. Sie schmilzt im Röhrchen bei  $176^\circ$ .

Wenn die Erhitzungstemperatur der Röhren auf  $245^\circ$  gesteigert wird, so zeigen sich zwar durchweg dieselben Erscheinungen, doch sind die erhaltenen Krystalle statt roth, gelb bis farblos. Bei der Analyse erhält man für beide Arten von Krystallen dieselben Zahlen bis auf ein Plus von einigen Zehntelprocenten im H-Gehalt. Die gelben Verbindungen sind daher jedenfalls als die Leukverbindungen

der rothen anzusehen, und auch die letzteren sind schon theilweise reducirt, woraus sich ihre geringen Farbstoffwirkungen erklären.

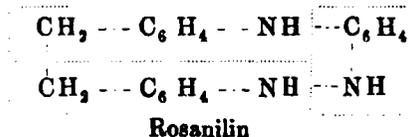
Die zahlreichen Kohlenwasserstoffbestimmungen, welche mit den vorstehend beschriebenen Verbindungen angestellt wurden, und wobei einmal selbst bis 170° getrocknet wurde, stimmen zwar unter einander sehr gut überein, gaben aber sämmtlich c. 1½ C weniger als die berechnete Menge beträgt. Ich habe aber geglaubt, auf diesen Fehler vorläufig kein allzu grosses Gewicht legen zu dürfen wegen ähnlicher bei C-reichen Substanzen wiederholt gemachter Beobachtungen und hoffe, dass bei Darstellung und Reinigung in grösserem Maassstabe diese Differenz verschwinden wird.

Um zu einer N-freien Substanz zu gelangen, muss man Wasser bei noch höherer Temperatur (270°—280°) längere Zeit auf Fuchsin wirken lassen. Ich habe diese Verbindung, welche in der erkalteten ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und in lanzettartigen gelben Krystallen erhalten wird, bisher noch nicht rein darstellen können, sie enthielt noch 1½ N. Ich zweifle aber kaum, dass sie die nach Formel 4) gebildete Leukosubstanz ist. Hierüber hoffe ich bald nähere Angaben machen zu können.

Die beschriebenen Reactionen verlaufen ganz anders, wenn man dem Wasser wenig Salzsäure zusetzt. In diesem Fall zerfällt bei 240° fast das ganze angewandte Rosanilinsalz unter unbedeutender Harzbildung in Anilin und Toluidin, die Componenten des Rosanilins, gerade wie bei dem von Berthelot und Rosenstiehl \*) mit conc. Jodwasserstoffsäure angestellten Versuch.

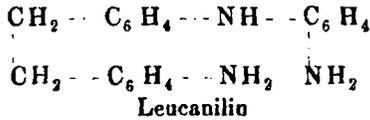
Es ist merkwürdig, dass Rosanilin mit Wasser sauerstoffhaltige Abkömmlinge und sogar Phenol liefert, während nach Berthelot Anilin unter denselben Umständen selbst bei 310° keine Spur Phenol erzeugt. Ich habe daher den Versuch mit Anilin und mit Paratoluidin bei 240° wiederholt. Obwohl das Wasser nach dem Erhitzen etwas alkalisch reagirte, so konnte doch keine phenolartige Substanz nachgewiesen werden; wahrscheinlich bildet sich eine Spur Diphenyl- resp. Ditolyllamin.

Die Ueberführung des Rosanilins in die entsprechende O-haltige Verbindung durch Wasser muss zur Aufklärung der Frage führen, ob im Rosanilin Amid- oder nur Imidgruppen enthalten sind. In letzterem Falle dürfte die so entstehende Rosolsäure keine Hydroxyle enthalten. Als passendste Constitutionsformel des Rosanilins erscheint mir folgende:

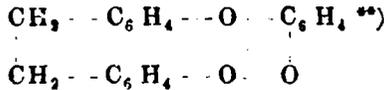


\*) Bull. soc. industr. 1868. 987.

welche die Entstehung aus  $C_6H_7N + 2C_7H_9N - 6H$ , ferner die Nothwendigkeit des Toluidins zur Bildung des Roths, die Substitution dreier H-Atome durch Alkoholradikale, endlich die Reducirbarkeit zu Leukanilin, in dem 5 H-Atome durch Alkoholradikale ersetzbar sind



erklärt\*). Nach dieser Formel ist die Entstehung einer Rosolsäure von der Constitution



zu erwarten, welche keine Hydroxyle enthält. Rosolsäure löst sich nun allerdings in Alkalien auf, aber das Ammoniaksalz dunstet fortwährend  $NH_3$  aus und es ist bisher, trotz wiederholter Versuche, nicht gelungen, wohlcharakterisirte Salze dieser Säure zu bilden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die Rosolsäure in der That keine Hydroxyle enthält und dass bei ihrer Auflösung in Alkalien nur Anlagerungen von KHO etc. stattfinden in ähnlicher Weise, wie dies beim Uebergang von Isatin in isatinsaure Salze, aus welchen Säuren unverändertes Isatin niederschlagen, der Fall ist.

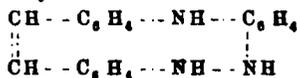
#### 42. A. Pinner: Ueber einige Derivate des Acetals.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCVII; vorgetragen vom Verf.)

Durch Oxydation des Alkohols mittelst rauchender Salpetersäure erhält man bekanntlich Glyoxal und Glyoxalsäure, die beiden Aldehyde der Oxalsäure, so dass in der  $C_2$ -Reihe alle theoretisch möglichen Aldehyde bis auf einen bekannt sind:

- 1)  $CH_3 \text{ --- } CHO$  Acetaldehyd
- 2)  $CH_2(OH) \text{ --- } CHO$  Glycolaldehyd (nicht bekannt)
- 3)  $CHO \text{ --- } CHO$  Glyoxal
- 4)  $CO_2H \text{ --- } CHO$  Glyoxalsäure.

\*) Die Formel des Chrysanilins wäre dann:



\*\*) Die Kolbe-Schmitt'sche Rosolsäure und das Dale-Schorlemmer'sche Aurin von der Formel  $C_{20}H_{14}O_3.OH_2$  könnte zu dieser in der Beziehung stehen, welche zwischen Rosanilin und Chrysanilin stattfindet:

