

late erfüllt. Der einzige, nicht ganz einwurffreie Punkt liegt in der Verwendung des Chinons zur Bestimmung der 1:2 Stellung, wegen der bekannten Schwierigkeiten, welche die Entstehung des Chinons und die Aufklärung seiner Stellung in der Phenylreihe veranlassen. Was den ersteren Punkt anbetrifft, so haben wir bereits die reichliche Bildung des Naphtochinons in unserer Reaction hervorgehoben. In Bezug auf den zweiten halten wir es noch immer für sehr wahrscheinlich, dass das Benzolchinon die Stellung 1:2 besitzt. Wir werden aber noch auf einem andern Wege den Nachweis der benachbarten Stellung der Gruppen im Nitronaphtylamin zu führen versuchen, in der Hoffnung, so auch die Stellung der O-Atome im Chinon zu entscheiden.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass unsere Resultate mit denen Rother's, ferner mit den Beobachtungen V. Meyer's über den Eintritt substituierender, saurer Gruppen in Aminbasen, und endlich mit den von Wichelhaus über die  $\alpha$ -Stellung der Naphtalinderivate von andern Gesichtspunkten aus geltend gemachten Anschauungen übereinstimmen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 238. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass beim Erhitzen des Rosanilins mit Wasser auf Temperaturen über 240° die Stickstoffatome dieser Verbindungen successive als Ammoniak eliminirt und durch gleichwertige Wasserreste ersetzt werden. Seitdem ist es mir gelungen das stickstofffreie Endprodukt der Reaction, welches ich damals von den stickstoffhaltigen Verbindungen nicht hatte isoliren können, in reinem Zustande darzustellen. Trotzdem habe ich die Arbeit zu dem gehofften theoretischen Abschluss nicht bringen können, und theile hier nur zur Vervollständigung meiner früheren Angaben die erlangten Resultate mit, da ich diese Untersuchung vorläufig nicht fortzusetzen gedenke.

Beim Arbeiten im kupfernen Digestor (Glasröhren explodirten stets), bildet sich die stickstofffreie Substanz bei und über 270° in etwas grösserer Menge. Sie wird von gleichzeitig entstehendem Phenol durch langes Kochen im Wasserdampf und von kohligen Nebenprodukten durch Auskochen mit Wasser getrennt, woraus sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen, aber zugleich mit den früher erwähnten stickstoffhaltigen Verbindungen abscheidet. Von diesen befreit

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 114.

man sie durch längeres Erwärmen mit roher Salzsäure, welche alle stickstoffhaltigen Verbindungen löst und die stickstofffreie zurücklässt. Sie braucht nunmehr zur vollständigen Reinigung nur einige Male aus Wasser umkrystallisirt zu vereinen.

Diese Trennung gelingt nur, sobald ein an stickstofffreier Substanz reiches Gemisch vorliegt; im andern Falle lösen sich sämtliche Verbindungen gleichzeitig in der Salzsäure auf.

Die Substanz krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, lanzettartigen Blättern, deren ganzer Habitus die grösste Aehnlichkeit mit den früher beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen zeigt. Sie scheinen deshalb auch zusammenzukrystallisiren, und hierin mag der Grund ihrer schwierigen Trennung von einander liegen. Die Verbindung schmilzt bei  $200^{\circ}$ . Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in Blättchen, verdünnte Alkalien lösen sie ohne Färbung auf, Natriumamalgam in Wasser löst sie mit unbeständiger rother Färbung, welche an diejenigen erinnert, die Anthrachinone und andere Chinone bei ähnlichen reducirenden Wirkungen zeigen.

Die Analysen ergaben fast denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie früher die stickstoffhaltigen Verbindungen (C=72,5; 72,6; 73,3; 73,4; H=5,0; 5,3; 4,9;) also etwas weniger als einer Rosolsäureformel  $C^{20}H^{15}O^3 \cdot OH^2$  entspricht. Zu dem hätte eine Substanz von dieser Formel ihr Krystallwasser verlieren und in  $C_{20}H_{16}O_3$  übergehen müssen. Meine Substanz veränderte auch nach längerem Erwärmen auf  $170^{\circ}$  ihre Zusammensetzung nicht.

Die stickstofffreie Substanz aus Rosanilin hat weder mit der Rosolnoch mit der Hydrosolsäure etwas gemein. Aus Rosanilin entsteht also bei direkter Zersetzung mit Wasser ein völlig anderes Produkt als bei der durch Einwirkung von salpetriger Säure vermittelten; denn offenbar ist die von Fresenius erhaltene Substanz Rosolsäure.

Der früher angenommene einfache Zusammenhang meiner Verbindungen mit dem Rosanilin verliert hierdurch, trotzdem Wasser allein das zersetzende Agens ist, sehr an Wahrscheinlichkeit, und es erscheint möglich, dass in den von mir beschriebenen Verbindungen das Rosanilinmolekül nicht mehr intakt ist, und vielleicht selbst das bei der Reaktion auftretende Phenol von der Abspaltung eines der drei im Rosanilinmolekül vereinigten aromatischen Komplexe herrührt. Da ich aber so lange von Formulierungen abstehen zu müssen glaube, als weitere sichere Anhaltspunkte fehlen, so begnüge ich mich damit, hier nur noch kurz die von mir zur Aufklärung der Constitution der stickstofffreien Verbindung unternommenen Versuche anzugeben.

Beim Erwärmen der stickstofffreien Verbindung mit Jodwasserstoff auf  $160^{\circ}$  oder mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$  wird sie vollständig in Phenol (und Kressol) gespalten, welche in Substanz dargestellt, und von denen ersteres analysirt worden ist. Diese Reaktion stellt die

Substanz in Parallele mit dem Rosanilin, welches unter gleichen Bedingungen in Anilin und Toluidin zerfällt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $160^{\circ}$  erhält man eine aus Alkohol in weissen, bei  $156^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, krystallisierende Acetylverbindung, welche 68,25 pCt. C und 5,21 pCt. H enthielt.

Mit Phosphorsuperchlorid wurde die Substanz bei Gegenwart von Phosphorchlorid auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Es wurde eine in farblosen Blättchen aus Alkohol anschliessende Verbindung erhalten, welche bei  $137^{\circ}$  schmilzt. Sie wird durch Digeriren mit alkoholischem Kali nicht verändert, enthält also alles Chlor in substituierter Form: Ihre Analyse stimmt auf die Formel  $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$  (Gef. C = 60,53; H = 3,0; Cl = 27,33 und 26,66). Natriumamalgam entzieht ihr beim Kochen Chlor, es war aber nicht möglich zu einer vollständig chlorfreien Substanz zu gelangen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 259. R. Kade: Ueber die Dibenzyldisulfosäure.

Da durch die technische Darstellung des Benzylchlorids die Gewinnung grösserer Mengen Dibenzyl augenblicklich wesentlich erleichtert ist, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann eine Revision und Erweiterung der Derivate dieser Substanz auszuführen unternommen. Ich theile hier, die betreffs der Sulfosäure gemachten Beobachtungen mit. Stelling und Fittig<sup>1)</sup> haben früher die Angabe gemacht, dass rauchende Schwefelsäure sich sehr leicht mit Dibenzyl verbinde, dass es aber nicht gelinge, die entstandene Sulfosäure von der Schwefelsäure zu trennen, da dieselbe, wie die Diphenyldisulfosäure, mit Blei und Baryt unlösliche Salze bilde und auch die Löslichkeit der übrigen Salze nahe zu die der schwefelsauren sei.

Geschmolzenes Dibenzyl wurde mit seinem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure übergossen und durch häufiges Schütteln die Vereinigung bewirkt, wobei durch Erwärmen das Dibenzyl flüssig erhalten wurde<sup>2)</sup>. Wenn das Gemisch eine dunkel rothbraune Farbe angenommen hat, so ist die Reaktion beendet und es scheiden sich häufig aus der noch warmen Flüssigkeit, die eine ziemlich dicke Consistenz angenommen hat, an den Wänden des Gefässes Krystalle aus. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen der auf unglasirtes Porcellan gestrichen wird. Die so erhaltene rohe Sulfo-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 137. S. 271.

<sup>2)</sup> Die hier beschriebene Methode lässt sich in gleicher Weise auf das Diphenyl anwenden.