

Es ist unsere Absicht auf der Rhenania die Schwefelsäure vor dem Eintritt in den Zersetzungsapparat zu absorbiren und gereinigten Chlorwasserstoff zur Chlorbereitung zu benutzen. Ueber den Erfolg werde ich später berichten.

282. L. Barth und C. Senhofer: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu unserem Bedauern entdecken wir soeben, dass das von uns in der letzten Nummer dieser Berichte beschriebene Dibenzamid schon 1859 von Baumert und Landolt, wenn auch auf anderem Wege, dargestellt und analysirt worden ist (Annalen Bd. 111, S. 5). Auch P. Schäfer (Annalen Bd. 169, S. 111) hat über wasserhaltiges Dibenzamid berichtet. Die Angaben desselben stimmen allerdings nicht mit unseren Erfahrungen bezüglich der Darstellbarkeit der wasserfreien Verbindung überein und unser Dibenzamid reagirte in wässriger Lösung nicht sauer, sondern neutral. Wir können zur Entschuldigung, diese Arbeiten, welche übrigens wie wir glauben unsere Publication nicht ganz überflüssig machen, übersehen zu haben, anführen, dass der Körper in keinem der uns zugänglichen Lehrbücher der organischen Chemie beschrieben ist.

Innsbruck, den 5. Juni 1876.

283. Karl Zulkowsky: Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäure-Frage.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in diesen Berichten im 11. Hefte d. J. erschienene Abhandlung von Emil und Otto Fischer: „Zur Kenntniss des Rosanilins“ veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Ich habe vor mehr als 7 Jahren diese Frage auf Grund aller zu jener Zeit auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen zum Gegenstande eingehender Studien gemacht. Der Stand damaliger Kenntnisse, insbesondere die von Caro und Wanklyn gemachte Entdeckung, dass Rosolsäure aus Fuchsin durch salpetrige Säure erhalten werden kann, ferner meine eigenen Beobachtungen, die ich bei der Bereitung der Rosolsäure aus Phenol und Fuchsin machen konnte, haben in mir den Gedanken wacherufen, dass das Rosanilin, dann die von Girard, de Laire und Chapoteaud erhaltenen Farbbasen, endlich die beiden Rosolsäuren, Abkömmlinge eines und desselben Kohlenwasserstoffes seien.

Je mehr ich mich mit dieser Idee vertraut zu machen suchte, desto mehr Gründe schienen für die Richtigkeit derselben zu sprechen.

Ich habe diese Ansicht gesprächsweise Hlasiwetz mitgetheilt, welchen dieselbe derart zu befriedigen schien, dass er mich zur Veröffentlichung derselben aufforderte.

Diese Vorkommnisse waren die Veranlassung, dass ich eine Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Molecularconstitution der Theerbasen $C_{18+2n} H_{15+2n} N_3$ “ der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien am 21. Januar 1869 überreichte, welche in dem LIX. Bande ihrer Sitzungsberichte abgedruckt erscheint. Hlasiwetz scheint auch späterhin meine Ansichten gebilligt zu haben, da es mir bekannt ist, dass er dieselben in seinen Vorträgen stets in günstiger Weise besprochen.

Es ist mir nicht bekannt geworden, dass diese Abhandlung in andere Zeitschriften übergegangen wäre, und es ist daher diesem Umstande zuzuschreiben, dass meine Ansichten nur sehr wenigen meiner Fachgenossen zur Kenntniss gekommen sind.

Soweit es meine Mittel und meine Berufspflichten gestatteten, war ich bemüht durch eigene Arbeiten den Beweis für die Richtigkeit der veröffentlichten Ansichten zu führen und es schien mir vor Allem wichtig, die aus Phenol und aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäuren zu studiren.

Die Reindarstellung dieser Präparate bereite mir ungeahnte Schwierigkeiten; die analytischen Ergebnisse waren durchaus nicht befriedigend.

Ich erhielt schliesslich durch Reduction der beiden Rosolsäuren mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilösung Produkte, welche wohl leichter in reinem Zustande erhalten werden konnten; aber seltsamer Weise waren auch in diesem Falle die analytischen Ergebnisse nicht von der Art, um jedwede Täuschung auszuschliessen, Die Differenzen waren immer noch gross genug um eine verschiedene Deutung in der chemischen Zusammensetzung zuzulassen. Nicht besser erging es bei der Untersuchung der Sulfo- und Nitroderivate¹⁾.

Zu derselben Zeit erschienen in rascher Aufeinanderfolge mehrere Abhandlungen von Dale und Schorlemmer, H. Fresenius, Gräbe und Caro u. s. w., welche theils meine eigenen Erfahrungen bestätigten, theils neue Thatsachen in Betreff der Entstehungsweise der Rosolsäure anführten.

¹⁾ Auch die Arbeiten anderer Chemiker haben zu keinem definitiven Abschluss über die wahre Zusammensetzung der Rosolsäure geführt. Nur Graebe giebt mit Bestimmtheit der Fuchsinrosolsäure die Formel $C_{20} H_{16} O_3$, die meiner Ansicht nach auch die richtige ist.

Die von Dale, Schorlemmer, und H. Fresenius aufgestellten Formeln, die von Letzteren gegebene Erklärung des Oxal-Rosolsäureprocesses, endlich die Ergebnisse einer von A. W. Hofmann und A. Geyger veröffentlichte Arbeit über einige von den aromatischen Azodiaminen abstammenden Farbstoffe waren meiner Anschauung über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure nicht günstig. Ich wurde allmählig gewahr, dass ich mich in meiner speculativen Arbeit zu weit vorgewagt. Zu meiner grössten Ueberraschung haben nunmehr die HH. Emil und Otto Fischer in der Eingangs citirten Abhandlung die Resultate einer Arbeit mitgetheilt, welche für die Richtigkeit meiner schon vor 7 Jahren ausgesprochenen Ansichten sprechen.

Auch diese Chemiker gelangen zu dem Schlusse, dass in dem Rosanilinmolekül 3 Amidogruppen und in dem Rosolsäuremolekül 3 Hydroxylgruppen enthalten sein dürften.

Es scheint mir nunmehr der Zeitpunkt gekommen zu sein, auf diese Thatsache aufmerksam zu machen. Ich beabsichtige hiermit allein zu constatiren, dass ich schon zu jener Zeit den Chemismus der Farbbasen und Rosolsäuren, wie es nunmehr scheint, richtig interpretirte.

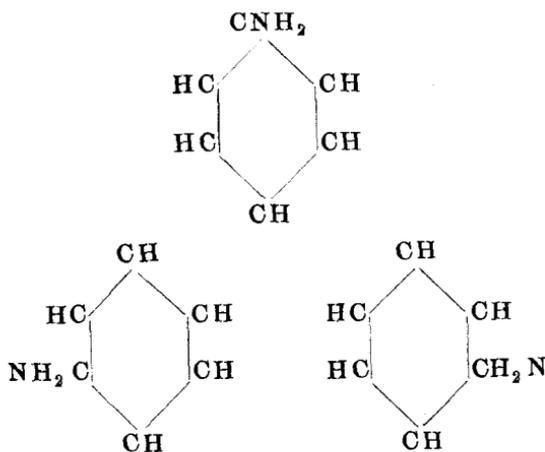
Indem ich daher auf meine früheren Abhandlung verweise, möchte ich aber doch in einigen Punkten meine frühere Ansicht über den Mechanismus desjenigen Processes modificiren, welcher zur Bildung der in Rede stehenden Farbstoffe führt. Die seither auf dem Gebiete der aromatischen Körper gemachten Entdeckungen, zumal die derzeitig gebräuchlichen Annahmen über die Constitution hochzusammengesetzter Kohlenwasserstoffe aus der aromatischen Reihe machen dies nothwendig.

Man gelangt hierbei zu denselben Schlussfolgerungen, aber auf viel ungezwungener Weise.

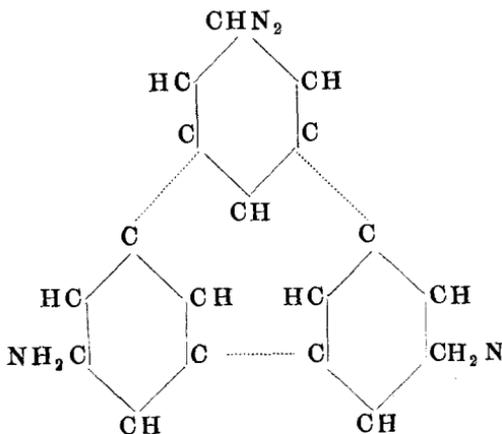
Geht man von der begründeten Ansicht aus, dass bei der Bildung des Violanilins, Mauveanilins, Rosanilins, Chrysotolidins, die stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Seitenketten intact bleiben, so kann eine Vereinigung der Anilin- und Toluidinmoleküle doch nur in der Hauptkette gedacht werden. Dieser Process wäre somit eine Condensation.

Die Bildung des Violanilinmoleküls denke ich mir in folgender Weise. Jedes Molekül Anilin verliert zwei Atome des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes und erlangt hierdurch die Befähigung sich mit zwei in gleicher Weise dehydrogenisirten Anilinmolekülen zu verbinden, die sich selbst gegenseitig absättigen. Etwa so:

3 Mol. Anilin



1 Mol. Violanilin



Es entsteht somit das Triamidoderivat eines Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$, welcher eine geschlossene Kette dreier Anilinreste darstellt.

Dieser Kohlenwasserstoff hätte somit die gleiche Zusammensetzung wie das Chrysen, wäre jedoch in der Constitution verschieden, wenn man sich das Letztere durch Aneinanderreihen von 4 Benzolringen, beziehungsweise ihren Resten entstanden denkt.

In gleicher Weise kann man sich die Bildung der übrigen Farbbasen aus Anilin und Toluidin vorstellen und sie müssten demnach als die höheren Homologen des Violanilins aufgefasst werden. Ihre Zusammensetzung kann somit durch die Formel $\text{C}_{18+n}\text{H}_{12+2n}\text{N}_3$ ausgedrückt werden.

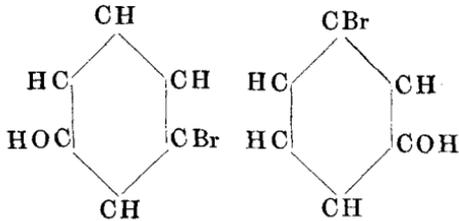
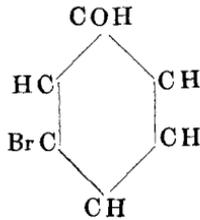
Die Rosolsäure nach Kolbe und Schmitt scheint mir nunmehr das Hydroxyderivat dieses Kohlenwasserstoffes zu sein und in analoger Weise durch Condensation dreier Phenolreste zu entstehen.

Eine äusserst wichtige Stütze dieser letzteren Ansicht fand ich erst beim Niederschreiben dieser Zeilen in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Bd., p. 33, wo es heisst:

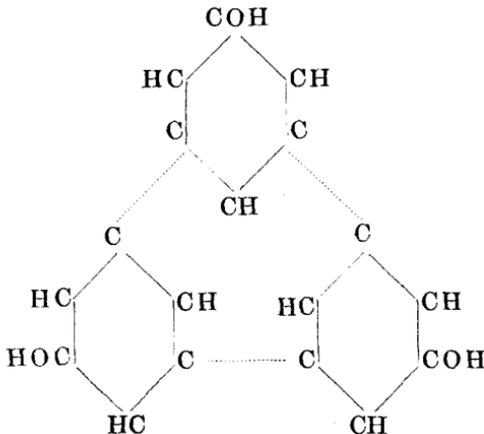
„Wird Monobromphenol mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit 160° – 180° C. erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali.“

Aus diesem bisher unbeachteten Verhalten des Monobromphenols folgt mit zwingender Nothwendigkeit, dass durch Aufspaltung von HBr ein condensirtes Molekül — die Rosolsäure — in ganz gleicher Weise entstehen kann, wie aus folgendem Schema ersichtlich wird.

3 Mol. Phenol.

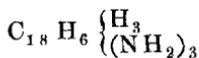


1 Mol. Rosolsäure.

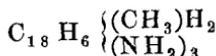


Es gewinnt den Anschein grosser Wahrscheinlichkeit, dass neben der Reihe der Farbbasen $C_{18+n}H_{15+2n}N_3$ eine parallel stehende Reihe von Hydroxylderivaten existirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18+n}H_{12+2n}O_3$ entspricht. In einfacher und übersichtlicher Weise lassen sich die Beziehungen der genannten Verbindungen durch folgende Formeln wiedergeben:

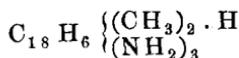
Reihe der Farbbasen.



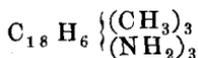
Violanilin



Mauveanilin

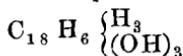


Rosanilin



Chrysotoluidin

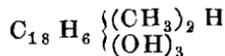
Reihe der correspond. Rosolsäuren.



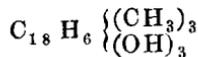
Rosolsäure nach Kolbe und Schmitt



unbekannt

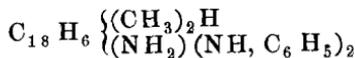


Rosolsäure nach Caro und Wanklyn



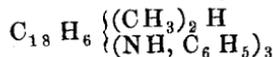
unbekannt

Reihe der Farbbasen.



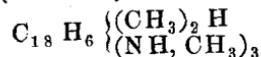
Diphenylrosanilin

(Base des älteren Violets)



Triphenylrosanilin

(Base des Lyonerblaus)



Trimethylrosanilin

(eine der Basen des Hofmann'schen Violets u. s. w.)

Ueber die Art und Weise wie ich mir die Entstehung der Leuko-
produkte denke, so bin ich dermalen auch etwas anderer Ansicht,

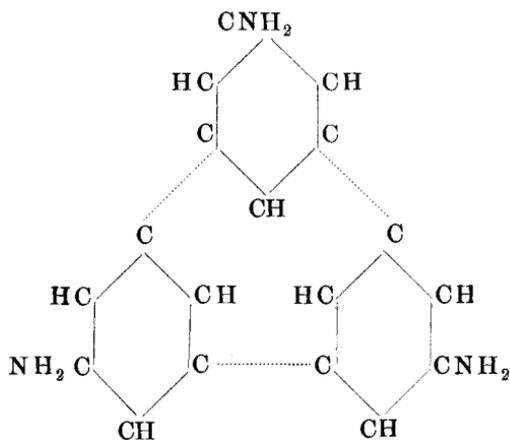
welche der modificirenden Anschauung über den Mechanismus bei der Bildung obiger Triamine angepasst werden mussten.

So wie durch Wasserstoffziehung der Amido und Hydroxylderivate des Benzols und Toluols eine Vereinigung zu einem Atomcomplex von 3 dehydrogenisirten Molekülresten entstehen kann, ebenso wird durch Eintritt von Wasserstoff eine theilweise, oder gar gänzliche Trennung des geschlossenen Ringes entstehen können.

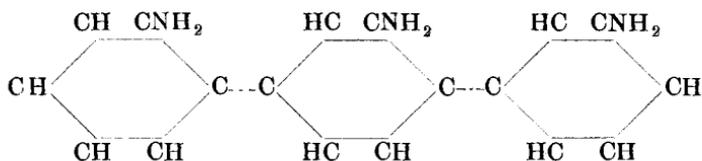
Das Leukoviolanilin sowie das Leukanilin etc. wären somit die ersten Produkte der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes.

Dieser Mechanismus lässt sich in folgender Weise versinnlichen:

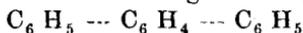
1 Mol. Violanilin.



1 Mol. Leukoviolanilin.

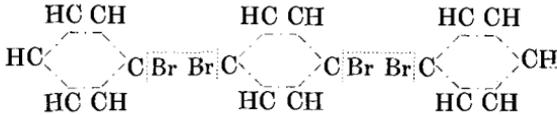


Dieses Leukoprodukt müsste somit von einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ abstammen, welcher nach Art des Diphenyls constituirt erscheint und keinen geschlossenen Ring darstellt, nämlich:



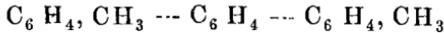
Ein solcher Körper, dem diese Constitution zukömmt, ist bekannt, es ist das Diphenylbenzol, dessen Entstehungsweise den soeben entwickelten Ansichten über die Bildung der farbigen Triamine und Trioxyde ungemein günstig ist.

Derselbe entsteht aus einem Gemenge von Mono- und Dibrombenzol durch Einwirkung von Natrium. Der hierbei stattfindende Mechanismus wäre:



Durch Eliminirung der Bromatome mittelst Natrium muss folgerichtig die Bildung obigen Kohlenwasserstoffes vor sich gehen.

Der von den beiden Herren Fischer aus dem Leukanilin dargestellte Kohlenwasserstoff müsste — falls meine Ansicht die richtig wäre — ein homologer Körper, nämlich Ditoluylbenzol und seine Strukturformel



sein.

Bei der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über die Molekularconstitution der Theerbasen $\text{C}_{18+n} \text{H}_{15+2n} \text{N}_3$, war es die Autorität Hlasiwetz's, die mich über die Richtigkeit meiner Ansichten zu beruhigen schien; heute sind es die äusserst wichtigen Ergebnisse der Arbeiten von E. und O. Fischer, welche mir den Muth verleihen mit denselben nochmals vor die Oeffentlichkeit zu treten.

Laboratorium der chemischen Technologie an der K. K.
technischen Hochschule in Brünn.

284. Phil. Zöller: Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch meine früher mitgetheilten Versuche (cf. IX, 707) habe ich bewiesen, dass in einem verhältnissmässig sehr wenig Schwefelkohlenstoffdampf — bei gewöhnlicher Temperatur entstanden — enthaltenden Luftraum jede Schimmelbildung und Fäulnisserscheinung ausgeschlossen ist. — Die nachstehend mitgetheilten Versuche sollten: 1. das Minimum an Schwefelkohlenstoff feststellen, welches als Dampf der Luft beigemischt noch conservirend wirke, und 2. ob sich die durch Schwefelkohlenstoff conservirten Nahrungsmittel zum Genusse für den Menschen eignen.

Die Versuche wurden in Gläsern oder in Gefässen aus Zinkblech angestellt. Die letzteren sind Cylinder von 0.7 Meter Höhe und 0.5 Meter Durchmesser; oben ist eine Rinne eingelöthet, in welche der Deckel passt und die behufs luftdichten Verschlusses mit Wasser, Glycerin u. s. w. angefüllt wird; oben und unten am Kasten ist ein Tubulus angelöthet, wodurch es ermöglicht wird, aus einem ausserhalb angebrachten Gefässe beliebige Mengen Schwefelkohlenstoff in den Innenraum verdampfen zu lassen.