

262. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Umwandlung des Aurins in Rosanilin.

(Eingegangen am 28 Mai; verl. in der Sitzung von Hrn Eug. Sell.)

Das rothe Aurin oder Päonin, das sich durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aurin bildet, enthält Stickstoff und giebt mit Aetzkali erhitzt ein Destillat, welches Anilin enthält. Erhitzt man es einige Tage mit alkoholischem Ammoniak auf 150°, so verschwindet die rothe Farbe und man erhält eine gelbliche Lösung; dieselbe Veränderung findet rascher bei 180° statt. Die Flüssigkeit enthält nun eine farblose, krystallinische Base, welche alle Eigenschaften des Rosanilins besitzt und auch entsteht, wenn man Aurin mit wässrigem Ammoniak auf 200° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in ausgebildeten Krystallen ab. Sie löst sich in Essigsäure mit prachtvoll rother Farbe und mit starker Salzsäure giebt sie eine dunkelgelbe Lösung, welche mit Wasser verdünnt ebenfalls roth wird.

Wir haben unsere Base durch die bekannten Reactionen in Hofmann's Violet, Anilingrün und Anilinblau übergeführt und mit den verschiedenen Farbstoffen Seide, Wolle und mit gerbsaurem Antimonoxyd gebeizte Baumwolle gefärbt und legen Muster bei.

Ferner haben wir das Spectrum der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes ganz identisch mit dem von Rosanilinhydrochlorat gefunden.

Die Bildung der Base geht wohl nach folgender Gleichung vor sich:



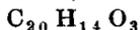
Nach Hofmann aber hat das Rosanilin die Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{N}_3$, welche durch die Bildung von Caro's und Graebe's Rosolsäure $\text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{O}_3$ bestätigt wird, während Aurin unzweifelhaft die Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_3$ hat.

Diese Punkte wird eine sorgfältige Untersuchung der Base und ihrer Salze wohl aufklären; wir wollen nur bemerken, dass es öfters vorkommt, bei der Analyse organischer Farbstoffe einen zu hohen Gehalt an Wasserstoff zu finden; ein Beispiel der Art bietet die klassische Untersuchung von Schunk über das Alizarin dar; seine Analysen führten zu der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_4$ anstatt $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_4$.

Wir glauben, dass Rosolsäure und Aurin identisch sind. Der Eine von uns, welcher zuerst die Wirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin studirte und den neuen Farbstoff mit Paraf zusammen patentirte, hat denselben später bei Gelegenheit unserer Arbeit über Aurin genauer untersucht. Indem er das Rohprodukt genau wie Aurin mit alkoholischem Ammoniak reinigte und die so erhaltene Verbindung mit Essigsäure zersetzte, erhielt er durch Krystallisation aus Weingeist Krystalle, die sich in nichts von Aurin unterschieden. Einige Analysen ergaben denselben Gehalt an Kohlenstoff wie Aurin; dagegen wurde der Wasserstoff stets zu hoch gefunden. Als er damals

erfuhr, dass Caro und Graebe sich mit demselben Gegenstand beschäftigten, setzte er seine Versuche nicht fort.

Diese zwei Chemiker geben in ihrer Arbeit über Rosolsäure an, dass es ihnen gelang, wenn auch viel schwieriger, als sie nach unserer Abhandlung erwarteten, ein Aurin, welches genau der Formel



entsprach, zu isoliren. Ausserdem erhielten sie häufig eine ebenso gut krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_7$, und drittens entstanden als Hauptprodukte immer sauerstoffreichere Substanzen.

Wir fanden nie die geringste Schwierigkeit ein reines Aurin zu erhalten.

Wir haben dasselbe wiederholt dargestellt und fanden es am besten das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbad zu erwärmen und die Oxalsäure nur allmählig zuzusetzen, indem wir stets abwarteten, bis die Gasentwicklung aufhörte und die Operation beendigten, als noch viel freies Phenol vorhanden war.

Zulkowsky hat kürzlich eine Notiz über Corallin veröffentlicht¹⁾, worin er angiebt, das Rohprodukt enthalte eine so bedeutende Menge eines harzartigen Körpers, dass es sich schwer begreifen liesse, wie derselbe bisher übersehen worden sei. Dieser Körper, der im reinen Zustande übrigens nicht blassroth, sondern ganz weiss ist, fiel uns beim Anfang unserer Arbeit über das Aurin in die Hände; wir gaben in unserer Abhandlung an, dass das rohe Aurin ein Gemisch verschiedener Körper sei; es enthält nämlich ausser der farblosen Verbindung auch noch einen dunkelrothen Farbstoff, der in Weingeist leichter löslich ist als Aurin und dessen Löslichkeit erhöht.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieser Körper um so weniger befasst, als bei der Darstellung des Aurins nach der oben angegebenen Methode sich keiner derselben bildet und seine Bildung aus Oxalsäure und Phenol, sowie auch die aus Salicylaldehyd und Phenol kaum einen Zweifel lassen kann, dass es die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ hat.

263. Julius Thomsen: Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

In den letzten 4 Jahren habe ich meine thermochemischen Untersuchungen besonders auf die Affinitätsphänomene der Metalle gerichtet und im „Journal für praktische Chemie“ eine grössere Anzahl Abhandlungen über diesen Gegenstand publicirt. Dieser Abschnitt meiner Untersuchungen nähert sich jetzt einem vorläufigen Abschluss, und

¹⁾ Diese Berichte X, 460.