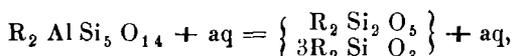
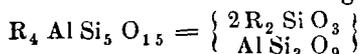


Ich behaupte demnach, dass die Proportion = 2:1:5:1 sei, wonach der Pollucit



d. h. eine Verbindung von einfach und zweifach kieselsauren Salzen sei. Nimmt man aber das Wasser als chemisch gebunden, so wird er



d. h. er besteht dann aus einfach kieselsauren Salzen.

Petalit. — Ein glasglänzendes, ausgehöhltes, gleichsam zerfressenes Stück erwies sich als Petalit, denn sein V.-G. war 2.386 und die Analyse gab:

Kieselsäure . . . . .	78.07
Thonerde . . . . .	17.35
Lithion . . . . .	2.77
Natron . . . . .	1.04
Kali . . . . .	0.43
Glühverlust . . . . .	0.34
	100.

Also in naher Uebereinstimmung mit dem Petalit von Utö.

Beide Mineralien gleichen sich im Acusseren in so hohem Grade, dass zu ihrer Unterscheidung, abgesehen von ihrem chemischen Verhalten, das V.-G. und das optische Verhalten zu Hilfe genommen werden müssen.

### 38. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Akademie d. Wissensch. zu München.)  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> haben wir mitgetheilt, dass aus dem Leukanilin durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol ein bei 58° schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht, dessen weitere Untersuchung Aufklärung über die Natur des Rosanilins versprach. Zahlreiche Versuche, diesen Körper synthetisch darzustellen, blieben erfolglos, und es schien bei der Schwierigkeit, grössere Mengen desselben aus Rosanilin zu gewinnen, noch weniger Aussicht vorhanden, auf analytischem Wege seine Constitution klarzulegen. Inzwischen ist es uns im Anschluss an die früheren Versuche auf andere Weise gelungen, die Rosanilinfrage zu einem befriedigenden, wenn auch allen Erwartungen widersprechenden Abschluss zu bringen.

Da der beschriebene Kohlenwasserstoff aus dem gewöhnlichen Fuchsin des Handels dargestellt wurde, dieses Produkt aber, nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 891.

den Untersuchungen von Rosenstiehl<sup>1)</sup> als ein Gemenge von mehreren Isomeren zu betrachten war, so glaubten wir vor Allem zur Prüfung unserer Resultate den Nachweis führen zu müssen, dass auch die reinen, aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen gewonnenen Farbstoffe in gleicher Weise behandelt, denselben Kohlenwasserstoff liefern. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst ein aus reinem Paratoluidin und Anilin dargestelltes und sorgfältig gereinigtes Produkt untersucht. Der hier aus der Leukoverbindung nach der beschriebenen Methode erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte jedoch gegen Erwarten vollständige Verschiedenheit von dem ersterem. Derselbe schmilzt bei 93°, hat die Formel  $C_{19}H_{16}$  (gefunden C 93.31 pCt., H 6.77; berechnet 93.44; H 6.56) und ist identisch mit dem von Kekulé und Franchimont<sup>2)</sup> entdeckten und später von Hemilian<sup>3)</sup> ausführlicher untersuchten Triphenylmethan. Für das durch Oxydation mit Chromsäure daraus entstehende Triphenylcarbinol fanden wir den Schmelzpunkt 159° (Hemilian 157°) und bei der Analyse die der Formel  $C_{19}H_{16}O$  entsprechenden Zahlen (gefunden C 87.52 pCt., H 6.27; berechnet C 87.68 pCt., H 6.15 pCt.)

Diese mit der allgemein angenommenen Hofmann'schen Rosanilin-formel in Widerspruch stehenden Resultate würden berechtigte Zweifel an dem normalen Verlauf der Griess'schen Reactionen bei den Diazoverbindungen des Rosanilins und den daraus von uns gefolgerten Schlüssen veranlassen müssen, wenn es uns nicht zugleich gelungen wäre, durch die umgekehrte Reaction, durch Ueberführung des Triphenylmethans in Leukanilin und Rosanilin den directen Beweis für die nahen genetischen Beziehungen beider Körper zu einander zu liefern. Der Kohlenwasserstoff wird durch rauch. Salpetersäure in ein Gemenge von verschiedenen Nitrokörpern verwandelt, von welchen eins bereits von Hemilian l. c. als Trinitrotriphenylmethan beschrieben ist. Letzteres entspricht dem aus Paratoluidin und Anilin entstehenden, von uns verarbeiteten Rosanilin, welches wir der Kürze halber als „Pararosanilin“ bezeichnen wollen. Dasselbe wird am besten durch allmähliges Eintragen des Kohlenwasserstoffs in gut gekühlte, rauch.  $HNO_3$  dargestellt; durch Fällen mit Wasser erhält man einen schwach gelbgefärbten, flockigen Niederschlag, der beim Auskochen mit wenig Eisessig den reinen Nitrokörper als gelbliche, körnige Krystallmasse zurücklässt. Durch die Analyse eines aus Benzol umkrystallisirten Produktes haben wir die Hemilian'sche Formel bestätigt gefunden; (gef. C 59.9, H 3.8; C 60.1 pCt., H 3.4.) Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 206—207° (Hemilian giebt 203° an). Zur Ueberführung in die Amidoverbindung wird der Nitrokörper in Eisessig

<sup>1)</sup> Jahresbericht für 1869, S. 693; diese Berichte IX, 441.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 906.

<sup>3)</sup> Hemilian: diese Berichte VII, 1293.

beiss gelöst und mit Zinkstaub behandelt, bis die anfänglich eintretende rothe Farbe der Lösung verschwunden ist; aus dem mit Wasser verdünntem Filtrat fällt Ammoniak die Base in fast farblosen Flocken. Das durch Umkrystallisiren aus heisser, ziemlich conc. HCl gereinigte Hydrochlorat hat die Zusammensetzung  $C_{19}H_{13}(NH_2HCl)_3$  (gefunden Cl 26.6 pCt.; berechnet Cl 26.7). Die Base selbst ist identisch mit dem Leukanilin, aus welchem wir umgekehrt Triphenylmethan erhielten, vorausgesetzt, dass hier nicht eine feinere, auf Stellungsdifferenz beruhende und der Beobachtung schwer zugängliche Isomerie statt hat. Beide Produkte zeigten in prägnanter Weise das von Hrn. A. W. Hofmann beschriebene charakteristische Verhalten des Leukanilins. Durch Oxydation haben wir beide in Rosanilin übergeführt. Am besten gelingt nach unserer Erfahrung diese Umwandlung beim kurzen Erhitzen der freien Basen mit einer syrupsdicken Arsensäurelösung auf 130–140°. Für kleinere Proben bedient man sich auch zweckmässig des salzsauren Leukanilins, welches beim vorsichtigen Erhitzen auf ca. 150–160° theilweise in Fuchsin übergeht.

Ganz in derselben Weise haben wir ferner aus dem früher beschriebenen, bei 58° schmelzenden Kohlenwasserstoff ein hiervon verschiedenes Rosanilin dargestellt. Die geringe uns noch zur Verfügung stehende Menge dieses Körpers gestattete zwar eine vollständige Reinigung und Analyse der schlecht krystallisirenden Zwischenprodukte nicht. Immerhin aber ist dieser Versuch im Zusammenhange mit den übrigen Resultaten der Untersuchung geeignet, Aufschluss über seine Constitution zu geben. Da derselbe nach den früheren Analysen wahrscheinlich die Formel  $C_{20}H_{18}^1$ ) hat, so liegt es nahe, ihn als ein Methylderivat des Triphenylmethans d. h. als ein Tolyldiphenylmethan aufzufassen. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird bestätigt durch eine sorgfältigere Untersuchung seiner Oxydationsprodukte. Das früher erwähnte, angebliche Keton von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O$  hat nach einer zweiten, mit reinerer Substanz ausgeführten Analyse die Formel  $C_{20}H_{18}O^2$ ) (gefunden C 87.67, H 6.52; berechnet C 87.59, H 6.56) und ist offenbar nichts anderes, als ein dem Triphenylcarbinol entsprechendes Tolyldiphenylcarbinol. Verschiedene von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Versuche, den Kohlenwasserstoff synthetisch nach bekannten Methoden darzustellen, blieben, wie bereits erwähnt, erfolglos, führten aber zur Auffindung eines damit isomeren, noch nicht bekannten Tolyldiphenylmethans, welches wir hier kurz beschreiben wollen. Dasselbe entsteht einerseits aus Benzhydrol und Toluol, andererseits aus Tolyphenylcarbinol und Benzol beim Erhitzen mit  $P_2O_5$ . Erstere Reaction ist bereits von Hemilian (l. c.) studirt

1) Die Wahl zwischen dieser und der Formel  $C_{21}H_{20}$ , welche bei dem augenblicklichen Stande der Rosanilinfrage ebenfalls denkbar ist, wird durch die Analyse allein mit Sicherheit nicht entschieden.

2) Oder möglicherweise  $C_{21}H_{20}O$ .

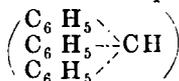
worden. Das von demselben beschriebene, ölige Rohprodukt besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren, von denen wir eins isolirt haben. Dasselbe scheidet sich beim längeren Stehen des Oeles in der Kälte krystallinisch ab und wird durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, feinen Prismen vom Schmelzpunkt  $71^{\circ}$  erhalten. (Gefunden C 93.12 pCt., H 7.1; berechnet für  $C_{20}H_{18}$  93.02 pCt., H 6.98.) Hiermit identisch ist der aus Tolyphenylcarbinol entstehende Kohlenwasserstoff, wodurch die Stellung der Methylgruppe bekannt wird. Da das Tolyphenylketon, aus welchem wir das Carbinol mit Natriumamalgam darstellten, nach Kollarits und Merz (diese Berichte VI, 536) ein Parakörper ist, so folgt aus der Synthese dasselbe für das vorliegende Tolyldiphenylmethan. Von Interesse für die weitere Discussion der Rosanilinfrage dürfte die Beobachtung sein, dass dieser Kohlenwasserstoff durch Nitrirung und Amidirung ebenfalls in eine dem Leukanilin sehr ähnliche Base übergeführt werden kann.

Die vorliegenden experimentellen Resultate führen im Zusammenhange mit unseren früheren Untersuchungen über die Diazverbindungen des Rosanilins betreffs des Rosanilins selbst zu folgenden Schlüssen:

1) Aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen können nicht allein isomere, sondern auch homologe Rosaniline entstehen. Das einfachste Rosanilin hat die Formel  $C_{19}H_{17}N_3$  und wird erhalten durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Anilin<sup>1)</sup>; der aus Orthotoluidin und Anilin entstehende Farbstoff, welcher den grössten Theil des gewöhnlichen käuflichen Fuchsin bildet, scheint im Wesentlichen das nächst höhere Homologe zu sein und die bisher angenommene, von A. W. Hofmann aufgestellte Formel  $C_{20}H_{19}N_3$  zu haben.

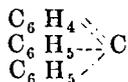
2) Die Muttersubstanz der Rosanilingruppe ist das Triphenylmethan und die verschiedenen Leukaniline sind Triamidoderivate dieses Kohlenwasserstoffs oder seiner Homologen. Eines der Letzteren ist der bei  $58^{\circ}$  schmelzende, aus käuflichem Fuchsin erhaltene Körper.

Auf Grund dieser durch das Experiment hinreichend bewiesener Thatsachen dürfte es nicht zu gewagt erscheinen, auch für das Rosanilin selbst und seine übrigen Derivate rationelle Formeln herzuleiten. Das einfachste Leukanilin, welches wir hier allein besprechen wollen, ist ein Triamidderivat des Triphenylmethans.



<sup>1)</sup> Ob bei dieser Reaction kleinere Mengen von homologen Rosanilinen gleichzeitig entstehen, müssen wir dahin gestellt sein lassen, da die Analyse darüber nicht entscheiden kann und der aus der Diazverbindung erhaltene Rohkohlenwasserstoff neben Triphenylmethan noch eine geringe Quantität öligere Kohlenwasserstoffe enthält.

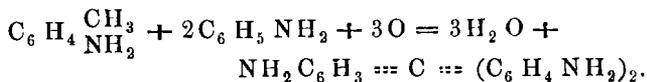
Für das entsprechende, um 2H ärmere Rosanilin folgt hieraus nach unseren früheren Versuchen über die Diazverbindungen dieser Farbstoffe die Formel  $C_{19}H_{11}(NH_2)_3$ , wonach dasselbe als ein Abkömmling des Kohlenwasserstoffs  $C_{19}H_{14}$  aufzufassen ist. Alle Thatsachen sprechen nun weiter dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes ist, als der bereits von Hemilian aus Triphenylmethan erhaltene Körper, für welchen derselbe die rationelle Formel



(Diphenylphenylenmethan) aufstellt. Wir halten uns deshalb schon jetzt für berechtigt, die Constitution des Pararosanilins durch das Schema  $(NH_2) \cdot C_6 H_3 \equiv C \equiv (C_6 H_4 NH_2)_2$  zu interpretieren, werden jedoch nicht ermangeln, diese Ansicht noch weiter durch den Versuch, den Kohlenwasserstoff  $C_{19}H_{14}$  direct in Rosanilin überzuführen, zu prüfen. Die in dieser Formel angenommene Phenylengruppe erscheint allerdings auf den ersten Blick als gewagte Hypothese, da man eine ähnliche Atomgruppierung bei den Abkömmlingen des Benzols zur Zeit nicht kennt, dieselbe sogar vor längerer Zeit von Kekulé (Lehrbuch III, 5) aus theoretischen Gründen für unmöglich erklärt worden ist. Dass dieselbe jedoch mit den allgemeinen Prinzipien des Atomverkettungsgesetzes nicht in Widerspruch steht, liegt auf der Hand und für das Rosanilin speziell finden wir nur in dieser Annahme eine ungezwungene Erklärung seiner typischen Reactionen. Hierhin sind vor Allem die Bildung und Zusammensetzung seiner Diazverbindung, die leichte Umwandlung in Leukanilin und die Anlagerung von CNH bei der Bildung des Hydrocyanrosanilins zu rechnen.

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch für die Homologen des Pararosanilins.

Was die Entstehung dieser Farbstoffe bei dem fabrikmässigem Verfahren betrifft, so erklärt sich dieselbe nach unserer Formel nicht minder leicht, als bei Annahme einer der früheren über die Constitution derselben geäußerten Ansichten. Aus Paratoluidin und Anilin erfolgt die Farbstoffbildung vorzüglich in der Weise, dass die  $CH_3$ -Gruppe von einem Molekül Toluidin unter dem Einflusse des Oxydationsmittels in 2 Mol. Anilin eingreift nach der Gleichung:

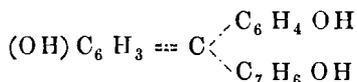


Beim Orthotoluidin dagegen scheint die Methylgruppe vorzugsweise in 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin einzugreifen und dadurch ein Rosanilin  $C_{20}H_{19}N_3$  zu entstehen. Das verschiedene Verhalten beider Toluidine ist vielleicht auf den Umstand zurückzuführen, dass

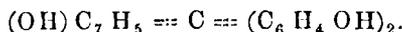
die Methylgruppe bei der Condensation mit den beiden andern Benzolkernen zur Amidogruppe in die Parastellung tritt.

Die ausführliche Discussion unserer Formel verschieben wir bis zur Beschaffung von weiterem experimentellem Material und wollen hier nur noch kurz die Consequenzen andeuten, welche sich aus den vorstehenden Betrachtungen für die Constitution der mit dem Rosanilin so nahe verwandten Rosolsäuren ergeben. Genauer untersucht sind die von Graebe und Caro (Liebig's Ann. 179, S. 184) beschriebene Verbindung  $C_{20}H_{16}O_3$  und das von Schorlemmer und Dale (Lieb. Ann. 166, S. 279) bearbeitete Aurin.

Erstere ist aus Rosanilin und zwar, wie wir vermuthen, aus einem gewöhnlichen Fuchsin, welches zum grössten Theil nach der Formel  $C_{20}H_{19}N_3$  zusammengesetzt ist, dargestellt. Die Graebe-Carosche Verbindung halten wir demgemäss, soweit dieselbe überhaupt als ein einheitliches Produkt betrachtet werden kann, für die Trioxyverbindung des Kohlenwasserstoffs  $C_{20}H_{16}$ , für welche die Wahl bleibt zwischen den Formeln:



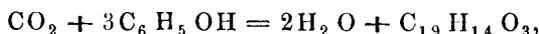
oder



Das ganze Verhalten der Verbindung lässt sich mit dieser Anschauung leicht in Einklang bringen; ihre Entstehung aus dem Diazorosanilin erscheint danach als ganz normale Reaction, die Bildung der Leuko- und Hydrocyanrosolsäure wird leicht verständlich und selbst der Umstand, dass die Rosolsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $150-200^\circ$  keine Triacetylverbindung liefert, worauf Graebe und Caro den Beweis für ihre Chinonformel gründen, lässt sich nach unserer Ansicht ebenso gut auf die Unbeständigkeit der Phenylenbindung zurückführen. Auch für die bisher wenig berücksichtigte und nach den früheren Anschauungen schwer verständliche Zersetzung der Rosolsäure (Graebe und Caro l. c.) und des Rosanilins (Liebermann, diese Berichte V, 144) durch Wasser bei höherer Temperatur, wobei eine farblose, phenolartige Verbindung entsteht, giebt unsere Formel eine einfache Erklärung, wenn man annimmt, dass durch blosse Wasseraddition eine Sprengung der Phenylenbindung erfolgt und dadurch ein nichtgefärbtes Derivat des Tolyldiphenylcarbinols entsteht.

Dieselben Schlüsse gelten im Wesentlichen auch für das Aurin, dessen nahe Beziehung zum Rosanilin durch die letzte Mittheilung von Dale und Schorlemmer (diese Berichte X, 1016) hinreichend nachgewiesen ist. Bezüglich der empirischen Formel desselben glauben wir darum der Ansicht der Herren Dale und Schorlemmer aus

theoretischen Gründen nicht beipflichten zu können. Die Entstehung einer Tolyilverbindung aus Phenol und Oxalsäure hat wenig Wahrscheinlichkeit; viel einfacher gestaltet sich die Bildung des Aurins, wenn man demselben die Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  statt  $C_{20}H_{14}O_3$  beilegt und dasselbe als Abkömmling des Triphenylmethans und zwar als die dem einfachsten Rosanilin entsprechende Trioxyverbindung auffasst. Die Reaction lässt sich dann auf zwei leicht verständliche Vorgänge zurückführen. Entweder wirkt die aus der Oxalsäure entstehende  $CO_2$  in statu nascendi farbstoffbildend, indem dieselbe nach Art der Baeyer'schen Synthesen mit 3 Mol. Phenol unter Austritt von 2 Mol.  $H_2O$  zusammentritt nach der Gleichung:



oder es wirkt das CO in der von Liebermann und Schwarzer (diese Berichte IX, 800) angenommenen Weise, zuerst Salicylaldehyd bildend, der sich weiter mit 2 Phenolen zu Leukorosolsäure condensirt, die ihrerseits durch die Schwefelsäure oder vielleicht auch durch ein zweites Mol. Aldehyd oxydirt wird. Die Analysen von Schorlemmer und Dale, aus welchen dieselben die Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  herleiten, weichen von den für die Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  berechneten Zahlen nicht so sehr ab, als dass man nicht die Differenz durch eine geringe Verunreinigung der Substanz erklären kann, und die für das Leukoaurin gefundenen Werthe stimmen mit unserer Formel ebenso gut überein, als mit der von Schorlemmer und Dale angenommenen. Wir stellen dieselben hier zusammen:

	Berechnet für		Gefunden von S. u. D.	
	$C_{19}H_{14}O_3$	$C_{20}H_{14}O_3$	bei 2 Analysen	
C	78.08	78.94 pCt.	78.38	78.24 pCt.
H	5.5	5.26	5.8	5.72 -

Die Richtigkeit unserer Ansicht ist leicht durch den Versuch zu prüfen. Das aus Aurin entstehende Leukanilin muss bei der Zersetzung der Diazverbindung Triphenylmethan geben. Durch dieselbe Betrachtung kommen wir ferner zu dem Schluss, dass das aus Oxalsäure und Diphenylamin entstehende Blau ein Derivat des Triphenylmethans von der Formel  $C_6H_5NHC_6H_3 = C = (C_6H_4NHC_6H_5)_2$  ist.

Die wichtigsten hier angedeuteten theoretischen Schlussfolgerungen werden wir experimentell verfolgen und behalten die ausführliche Beschreibung unserer Versuche und eine damit verbundene, eingehendere Besprechung der weitläufigen Rosanilinliteratur einer späteren Abhandlung in Liebig's Annalen vor.