

268. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins ¹⁾.

Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem die von uns früher über die Constitution des Rosanilins geäußerte Ansicht durch die in der letzten Mittheilung²⁾ beschriebenen Versuche sehr an Wahrscheinlichkeit verloren, schien eine eingehendere Untersuchung der Nitroderivate des Triphenylmethans und ihrer Beziehungen zum Rosanilin der geeignete Weg, um über die Natur des letzteren weitere Aufklärung zu erhalten. Auf diese Weise ist es uns denn auch in der That gelungen, die Rosanilinfrage durch einen entscheidenden Versuch zum Abschluss zu bringen.

Wenn die nabeliegende Vermuthung, dass bei der Rosanilinbildung die Methangruppe des Triphenylmethans betheilt sei, richtig war, so musste das dem Triamidotriphenylmethan (Leucanilin) entsprechende Carbinol durch wasserentziehende Mittel in Rosanilin übergeführt werden können.

Die directe Darstellung eines derartigen Products aus Triphenylcarbinol scheiterte nun allerdings an der Beständigkeit des letzteren gegen conc. Salpetersäure, wovon es in der Kälte kaum angegriffen wird; mit der grössten Leichtigkeit gelingt es dagegen, das von Hemilian beschriebene Trinitrotriphenylmethan durch Oxydation in das entsprechende Carbinol überzuführen. Man löst zu dem Zwecke den reinen Nitrokörper in der 50fachen Menge heissen Eisessigs, und versetzt die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure. Durch Wasserzusatz wird das Carbinol in weissen, krystallinischen Flocken ausgefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 171—172° erhalten. Die Analyse gab die für die Formel $C_{19}H_{12}(NO_2)_3.OH$ berechneten Zahlen

	Gefunden	Berechnet
C	57.9	57.72
H	3.4	3.3
N	10.46	10.63.

Bei vorsichtiger Reduction dieses Productes in saurer Lösung erhält man nun keineswegs das zu erwartende Amidocarbinol, sondern es bildet sich direct ein Salz des Pararosanilins. Es gewährt einen überraschenden Anblick, wenn die kalte, sehr verdünnte Lösung des Nitrokörpers in Eisessig mit geringen Mengen Zinkstaub versetzt wird, wobei die Flüssigkeit momentan die intensive, prachtvolle Farbe

¹⁾ Vorgetragen in der letzten Sitzung der Bayr. Academie von Hrn. A. Baeyer.

²⁾ Diese Berichte XI, 612.

bildung von Triphenylmethan. Zur weiteren Stütze unserer Formel haben wir ferner das Verhalten der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Base $C_{23}H_{26}N_2$ ¹⁾, welche unzweifelhaft ein Triphenylmethanabkömmling ist, gegen Oxydationsmittel eingehender untersucht, wobei ein der Rosanilingruppe angehörender, grüner Farbstoff entsteht. Unter der Voraussetzung, dass auch hier eine Condensation zwischen der Methan- und einer Amidogruppe stattfindet, musste sich die Abspaltung von Methyl aus der letzteren experimentell nachweisen lassen. Durch vorsichtig geleitete Oxydation gelang es denn auch mit Leichtigkeit, die Bildung von beträchtlichen Mengen Ameisensaldehyds bei dieser Reaction zu constatiren. Schüttelt man die kaltgehaltene, schwach schwefelsaure Lösung der Base, mit gepulvertem, krystallisirtem Braunstein, so tritt sofort unter gleichzeitiger Bildung des grünen Farbstoffes der intensive Geruch des Ameisensaldehyds auf. Um letzteren zu identificiren, wurde die vom Braunstein abfiltrirte Lösung mit Wasserdämpfen destillirt und aus dem Destillat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure der schön krystallisirende Formylsulfaldehyd (Schmp. 215°) dargestellt.

Dieser Versuch, welcher eine auffallende Unbeständigkeit einzelner Methylgruppen in den Amidoderivaten des Triphenylmethans selbst gegen die schwächsten Oxydationsmittel beweist, scheint zugleich neues Licht auf die Entstehung von Rosanilinfarbstoffen aus Dimethylanilin zu werfen. Jedenfalls gewinnt dadurch die Vermuthung von Graebe und Caro ²⁾, dass hierbei zunächst Methylaldehyd entstehe, der durch nachfolgende Condensation die Verkettung mehrerer Methylaniline bewirke, grosse Wahrscheinlichkeit. Es wäre dann die Entstehung des Methylviolett's ein der Aurinbildung ganz analoger Process und es lässt sich daraus weiter mit ziemlicher Sicherheit der Schluss ziehen, dass jene Farbstoffe eben so wie das Aurin Abkömmlinge des Triphenylmethans und nicht des Homologen $C_{20}H_{18}$ sind. Eine weitere Consequenz obiger Rosanilinformel ist die Ansicht, dass im Hydrocyanrosanilin das Cyan mit dem Methankohlenstoff in Bindung steht, da nur auf diese Weise die Bildung der von uns beschriebenen Tridiazoverbindung ³⁾ verständlich wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Schlussfolgerung haben wir die Untersuchung der aus dem Hydrocyanpararosanilin entstehenden Diazoverbindung, welche ein in Alkohol schwer lösliches, gut krystallisirendes Chlorid bildet, wieder aufgenommen. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich dieselbe unter Stickstoff- und Aldehydentwicklung und es entsteht neben einer in Kali ohne Farbe löslichen stickstofffreien Säure eine indifferente, stickstoffhaltige Substanz, welche vielleicht das gesuchte Cyanid des Tri-

1) O. Fischer. Diese Berichte X, 1624.

2) Liebig's Annalen 179, 188.

3) Diese Berichte IX, 896.

