

Hier ist überall, wie im eigentlichen Augit und Diopsid das Magnesium und Calcium mit der Condensation $Mg\frac{1}{2}$ und $Ca\frac{1}{2}$ enthalten, und es waltet die Magnesium-, Eisen-, Manganstere wie im Augit.

Auf die Pyroxengruppe komme ich demnächst zurück.

Karlsruhe, im Mai 1878.

279. H. Caro u. C. Graebe: Ueber Rosolsäure und Rosanilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Durch ungünstige Umstände an einer raschen Fortsetzung unserer Untersuchungen über Rosolsäure verhindert, sind wir erst jetzt im Stande unsere frühere Arbeit¹⁾ durch neue Beobachtungen und theoretische Betrachtungen zu ergänzen.

Wir hatten damals angeführt, dass wir aus dem Reactionsprodukt von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol keine mit der Rosolsäure aus Rosanilin identische Verbindung isoliren konnten, und dass Aurin und Rosolsäure neben grosser Uebereinstimmung in vielen Eigenschaften eine Reihe charakteristischer Verschiedenheiten zeigen. Wir hatten uns nun die Aufgabe gestellt, diese Unterschiede genauer zu präcisiren und ferner auch die Rosolsäuren aus den isomeren Rosanilinen darzustellen. Mit Anwendung möglichst reiner Materialien haben wir schon vor längerer Zeit in der Arsenikschmelze Anilin mit Orthotoluidin, Paratoluidin und Xylidin combinirt und die Farbstoffbasen wie früher durch salpetrige Säure in die entsprechenden Rosolsäuren übergeführt.

Bei der Vergleichung der Rosolsäure aus dem Fuchsin aus Anilin und Paratoluidin ergab sich zweifellose Verschiedenheit von der früher von uns beschriebenen Rosolsäure, aber Identität mit Aurin. Diese Uebereinstimmung konnten wir noch durch Vergleichen des Pararosanilins mit dem nach Dale und Schorlemmer aus Aurin erhaltenen Fuchsin bestätigen.

Inzwischen haben die schönen und überraschenden Resultate, zu denen E. Fischer und O. Fischer²⁾ gelangt sind, durch Zurückführen der Leucaniline auf die denselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, auch die von uns in Angriff genommene Frage auf einem anderen Wege ihrer Lösung zugeführt. Die Frage über Constitution von Aurin und Rosolsäure blieb aber immer noch unentschieden. Wir waren durch nochmalige Discussion aller bekannten Thatsachen zu einer von unserer früheren Ansicht etwas abweichenden Formel gelangt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 184.

²⁾ Diese Berichte IX, 691 und XI, 195, 473 u. 612.

und suchten diese experimentell zu begründen. Angesichts der letzten Mittheilung von Dale und Schorlemmer ¹⁾ glaubten wir nicht mehr zögern zu dürfen, auch unsere Versuche in dieser Richtung mitzuthellen.

Vergleich von Aurin und Rosolsäure.

Im Folgenden benutzen wir, wie früher, den Namen Rosolsäure ausschliesslich für die Säure $C_{20}H_{16}O_3$, welche aus dem Hauptbestandtheil des technischen Fuchsin, dem Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ entsteht. Als Aurin ist dann die Verbindung aus Phenol und Pararosanilin zu bezeichnen. Letztere kann man auch als Pararosolsäure benennen.

Aurin aus Phenol und Pararosanilin stimmen darin überein, dass sie aus heisser, alkalischer Lösung durch Salzsäure in sehr charakteristischen, haarfeinen Nadeln gefällt werden, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, lösen und sich beim Erkalten als ein Haufwerk verfilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlichgelber Farbe ausscheiden. Die Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen stets metallischgrüne, zusammengeschrumpfte Harztröpfchen, die erst langsam erstarren, und nie in Nadeln übergehen. Zu weiterem Vergleich erwiesen sich die Acetyl-derivate der Leuco- und Hydrocyanverbindungen besonders geeignet. Bei der Triacetylleucorosolsäure hatten wir früher den Schmelzpunkt $148-149^{\circ}$ beobachtet. Das Triacetylaurin, sowohl aus der Verbindung aus Phenol wie aus Pararosanilin erhalten, schmilzt bei $138-139^{\circ}$.²⁾ Es krystallisirt wie die Rosolsäureverbindung in langen, farblosen Säulen, löst sich wenig in kaltem und ziemlich reichlich in heissem Alkohol und Aether. In Wasser ist es unlöslich.

Die Triacetylhydrocyanrosolsäure schmilzt nach unseren früheren Angaben bei 143° , die entsprechende Aurinverbindung bei $193-194^{\circ}$. Auch hierbei zeigte sich Uebereinstimmung bei den aus Phenol und aus Pararosanilin erhaltenen Derivaten. Das Triacetylhydrocyanaurin löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem und ziemlich schwer in heissem Alkohol und krystallisirt in farblosen Säulen.

Ueber die Constitution der Rosolsäuren und der Rosaniline.

Im Gegensatz zu unseren früher entwickelten Anschauungen über die Constitution von Rosolsäure und Rosanilin sprachen E. Fischer und O. Fischer die Ansicht aus, das erstere enthalte drei Hydroxyl- und das letztere drei Amidgruppen, so dass die Farbstoffe sich von

¹⁾ Diese Berichte XI, 708.

²⁾ Wir geben die Schmelzpunkte beobachtet und nicht corrigirt.

anderen Kohlenwasserstoffen wie ihre Leucoverbindungen herleiten. Wir sind aber der Meinung, dass unsere frühere Auffassung in ihren Hauptgrundzügen richtiger ist und nur einige Modificationen, entsprechend unserer erweiterten Kenntniss, erfordert. Dieselbe lässt sich in folgende einzelne Sätze zerlegen:

1) Rosolsäure, Rosanilin und die zugehörigen Leucoverbindungen sind Derivate eines und desselben Kohlenwasserstoffs.

2) Leucorosolsäure enthält drei Hydroxyle, Leucanilin drei Amidogruppen.

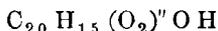
3) Rosolsäure ist keine Trioxy- und Rosanilin keine Triamido-Verbindung.

Diese Sätze, welche wir früher ausführlicher begründet hatten, halten wir noch allen bekannten Thatsachen vollkommen entsprechend. In Bezug auf das Rosanilin wäre noch als Ergänzung zu dem früher Gesagten auf die Salzbildung hinzuweisen. Während Leucanilin als Triamidoverbindung sich besonders leicht mit 3 Molekülen Salzsäure verbindet, sind beim Rosanilin die Salze mit einem Molekül am beständigsten, was dafür spricht, dass nicht alle Stickstoffatome dieselbe chemische Rolle spielen.

Wir waren in unserer früheren Abhandlung noch einen Schritt weiter gegangen und hatten, um uns ein Bild von der Constitution obiger Farbstoffe zu machen, die beiden folgenden Ansichten zu Hülfe gezogen, welche wir aber nur als wahrscheinlich und noch des Beweises bedürftig hinstellten.

4) Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, welcher obigen vier Verbindungen zu Grunde liegt, ist vielleicht ein Dibenzylbenzol.

5) Die Rosolsäure ist wahrscheinlich eine Chinonsäure



und das Rosanilin eine Amidobiimidoverbindung $C_{20}H_{15}NH_2$ 

Die in Satz 4) ausgesprochene Vermuthung hat sich nicht bestätigt. Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ist nach den Untersuchungen von E. Fischer und O. Fischer Tolyldiphenylmethan. Schliesst man in den Kreis der Betrachtung auch Aurin und Pararosanilin ein, für welche nach Eigenschaften und Verhalten die Sätze 1) bis 3) dieselbe Gültigkeit haben wie für Rosolsäure und Rosanilin, so ist Satz 4) nach den schönen Untersuchungen der HH. Fischer jetzt in folgender Weise zu fassen:

4) Rosanilin und Rosolsäure sind Derivate von einem Tolyldiphenylmethan, Aurin und Pararosanilin von Triphenylmethan.

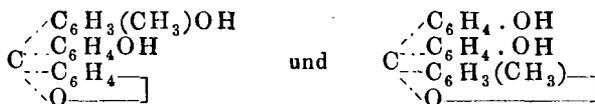
Eingehend haben wir uns dann noch die in Satz 5) ausgesprochene Ansicht überlegt. E. Fischer und O. Fischer haben gegen dieselbe die Hydrocyanverbindungen der beiden Farbstoffe angeführt.

Wir selbst hatten diese Schwierigkeit schon hervorgehoben, ihr aber keinen grossen Werth beigelegt, da auch Chinon und Salzsäure Chlorhydrochinon und nicht $C_6H_4(OH)(OCl)$ liefern. Immerhin schien uns hier der Hinweis auf eine Mangelhaftigkeit unserer früheren Ansicht zu liegen. Wesentlich mehr Schwierigkeit hatte uns die Erklärung der Methylviolettbildung aus Dimethylanilin gemacht. Aber dieselbe ist ebenso schwer nach den Formeln der HH. Fischer verständlich. Wir stellten daher mit Zugrundelegung der Sätze 1) bis 4) unserer früheren aufgelösten Formel folgende Formeln gegenüber:



Nach denselben enthält Aurin zwei Hydroxylgruppen und ein Atom Sauerstoff, welches ein Wasserstoffatom in einem Benzolkern und das letzte Atom Wasserstoff im Methan ersetzt. Im Pararosanilin entsprechen den Hydroxylen Amidogruppen und dem ganz an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom eine Imidogruppe.

In der Rosolsäure und dem Rosanilin würde noch eine Methylgruppe mehr enthalten sein und für ersteres wäre die Wahl zwischen den Formeln

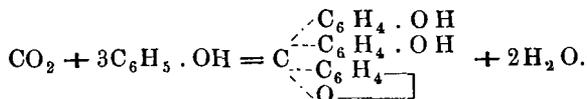


zu treffen, von denen uns die erstere der Bildung wegen die wahrscheinlichere ist, doch müssen wir diese Frage noch offen lassen.

Im Folgenden theilen wir kurz die Betrachtungen mit, welche uns die neuen Formeln als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Die Bildungsweisen erklären sich alle nach derselben einfach und ungezwungen und besonders überraschend zeigt sich dies bei der Umwandlung von Dimethylanilin in Violett.

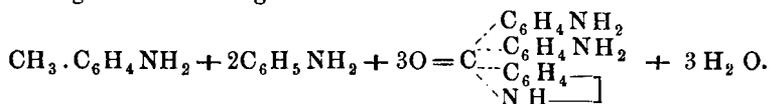
Die Entstehung von Aurin lässt sich am Besten durch eine Gleichung ausdrücken, wenn man Kohlensäureanhydrit im Entstehungszustand als das wirksame Mittel ansieht und entspricht diese Synthese folgende Reaction:



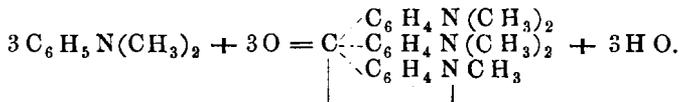
Das vermuthlich die Blaubildung aus Diphenylamin und Oxalsäure eine analoge ist, darauf haben schon E. Fischer und O. Fischer hingewiesen. Die reichlichen Mengen farbloser Körper, welche sich bei Aurin wie Diphenylaminblau gleichzeitig bilden, sind

wohl auf die Einwirkung von Ameisensäure zurückzuführen. Derselbe Vorgang entspricht wahrscheinlich allen Rosanilinsynthesen aus reinem Anilin und Kohlenstoff enthaltenden Körpern wie Tetrachlormethan oder Jodoform.

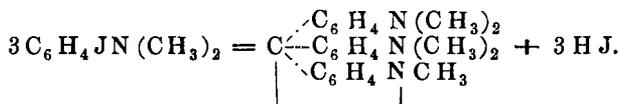
Die Oxydation der Gemenge von Anilin und Paratoluidin führt zu folgender Gleichung:



Eine ähnliche ist für Rosanilin aus Anilin und Orthotoluidin aufzustellen. Beim Uebergang von Bimethylanilin in Violett unterliegt eine der Methylgruppen der Oxydation. Sie verliert alle drei Wasserstoffatome und der Kohlenstoff verbindet sich mit allen drei Benzolkernen, die zusammen auch drei Atome Wasserstoff abgeben:

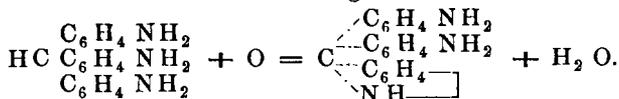


Ebenso wirkt nach Brunner und Brandenburg¹⁾ das Brom. Eine weitere Bestätigung für diese Auffassung liefert die interessante Beobachtung von Weber²⁾, dass das Joddimethylanilin durch Erhitzen auf ungefähr 80° direct Methylviolett liefert.



Die Violetts sind dieser Ansicht noch die fünffach methylieren Derivate von Pararosanilin, womit natürlich die Analysen von Hofmann und Girard ebenso stimmen wie mit der Annahme eines Tetramethylrosanilins ($\text{C}_{20}\text{H}_5\text{N}_3(\text{CH}_3)_4$).

Die Entstehung des Pararosanilins aus dem Triamidotriphenylmethan (Leucopararosanilin) nach E. Fischer und O. Fischer lässt sich gleichfalls nach unserer Formel gut verstehen:

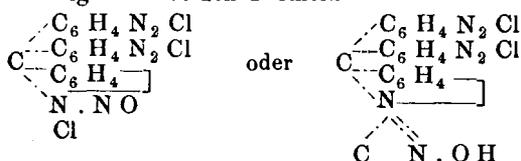


Der Uebergang der beiden Rosaniline in Rosolsäure und Aurin durch salpetrige Säure findet auch in bekannten Reactionen ihre vollkommene Analogie. Ausser dem Austausch der beiden Amidogruppen durch Hydroxyl wird die Gruppe NH, durch ein Atom Sauerstoff er-

¹⁾ Diese Berichte X, 1844.

²⁾ Diese Berichte X, 765.

setzt, genau wie es beim Uebergang von Hippursäure in Benzoglycolsäure der Fall ist. Die als Zwischenprodukt auftretende Diazverbindung ist keine ausschliessliche Diazverbindung, wie dies daraus hervorgeht, dass sie sich nicht wie die des Leucanilins in einen Kohlenwasserstoff verwandeln lässt. Da E. Fischer und O. Fischer bei der Analyse des Goldsalses noch ein Molekül Wasser fanden, so könnte vielleicht für das Zwischenprodukt zwischen Pararosanilin und Aurin eine von folgenden beiden Formeln

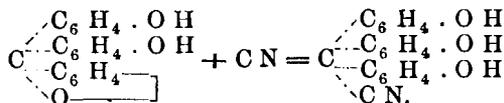


zu treffen.

Die schöne, von Dale und Schorlemmer aufgefundenen Bildungsweise von Pararosanilin aus Aurin entspricht der umgekehrten Reaction: zwei Hydroxyle werden durch Amid und das dritte Sauerstoffatom durch NH ersetzt.

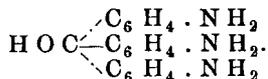
Bei der Reduction der Rosaniline und Rosolsäure zu den Leucoverbindungen verschwindet nach den neuen Formeln freilich die Uebereinstimmung mit den Chinonen, aber der Vorgang würde sein Analogon in der Reduction von Aethylenoxyd zu Aethylalkohol haben. Auch macht es die neue Formel verständlicher, dass die Oxydation der farblosen Körper zu den Farbstoffen, viel weniger leicht wie bei den Hydrochinonen eintritt.

Sehr einfach erklärt es sich nach der neuen Formel, warum Rosolsäure und Aurin durch Aufnahme von Cyanwasserstoff Trioxyverbindungen liefern:



Entsprechend ist auch ein Hydrocyanrosanilin das Cyan jedenfalls mit dem Kohlenstoffatom des Methans verbunden.

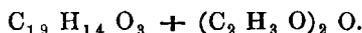
Schwieriger ist vielleicht nach der neuen Formel die Addition von den sauren schwefligsauren Alkalien an Aurin und Rosolsäure zu erklären. Nach Analogie mit Isäthionsäure hätte eine beständigere Sulfosäure entstehen sollen. Doch kann dies auch auf die Natur des Triphenylmethans zurückzuführen sein. Denn wir glauben, annehmen zu dürfen, dass auch in dem farblosen Rosanilinhydrat der eigentliche Rosanilincharacter aufgehoben ist und das Pararosanilin ein Triamidocarinol des Triphenylmethans ist:



Durch Säuren bildet sich unter Wasserabspaltung erst der eigentliche Farbstoff, so dass das Hydroxyl und eine Amidgruppe sich wie im Aldehydammoniak verhalten.

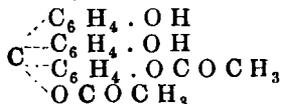
Um die uns nach dem Angeführten nicht nur wahrscheinlich, sondern so gut wie sicher erscheinende Ansicht über die Constitution der besprochenen Farbstoffe weiter zu prüfen, nahmen wir von Neuem die früher erfolglos gebliebenen Versuche über den Nachweis der Hydroxylgruppen im Aurin und der Rosolsäure wieder auf. In Bezug auf Darstellung der Aether sind wir bisher noch nicht zu brauchbaren Resultaten gelangt. Dagegen hat uns ein erneuertes Studium des Verhaltens obiger Verbindungen gegen Essigsäureanhydrid eine schöne Bestätigung unserer Formel geliefert.

Als wir früher Rosolsäure und Essigsäureanhydrid bei erhöhter Temperatur einwirken liessen, erhielten wir keine acetylrte Rosolsäure, sondern es trat eine complicirtere Reaction ein und gelang es so nicht zu prüfen, wie viel Hydroxyle die Rosolsäure enthält. Wir wiederholten den Versuche mit Aurin in der Kälte und bei mässiger Temperatur und erhielten glatt ein gut characterisirtes Derivat, welches durch Addition von 1 Molekül Essigsäureanhydrid entsteht. Auf dem Wasserbad ist die Reaction schon in einer halben Stunde, in der Kälte nach einigen Tagen vollendet. Aus Alkohol krystallisirt die neue Verbindung in farblosen Tafeln und schmilzt bei 159—160°; sie löst sich schwer in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und nicht in Wasser. Die Zahlen führen zur Formel:



	Berechnet	Gefunden	
C	70.41	70.50	70.16
H	5.10	5.45	5.43.

Die Verbindung geht mit grosser Leichtigkeit wieder in Aurin über und unterscheidet sich darin von den viel beständigeren Acetylderivaten der Leucorosolsäuren. Im feinvertheilten Zustand wird sie sofort von verdünnter Natronlauge in Form von Aurin-Natrium gelöst. Eine alkoholische Lösung mit etwas Natronlauge versetzt, zeigt momentan dieselbe Umwandlung und Salzsäure fällt die characterisch verfilzten Nadeln von Aurin. Ebenso momentan ist die Rückbildung von Aurin durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. Hiernach ist es wohl nicht zweifelhaft, dass der neuen Verbindung die Forme



zukommt und ist weder die Annahme, dass das Aurin eine Trioxyverbindung sei, mehr zulässig noch ist es mehr wahrscheinlich, dass sie als Chinonsäure zu betrachten wäre. Wir glauben, dass einzig

unsere neue Formel auch diese Thatsache erklärt. Essigsäureanhydrid addirt sich zu Aurin ähnlich wie zu Aethylenoxyd und zu den Aldehyden.

Aurin aus Phenol und Pararosanilin stimmen auch hierin überein, Rosolsäure verfällt sich ähnlich, liefert aber ein verschiedenes Acetyl-derivat.

Nach Vollendung der vorhergehenden Abhandlung erhalten wir durch die Freundlichkeit der HH. E. Fischer und O. Fischer die Mittheilung, dass dieselben Pararosanilin durch Reduction des Carbinols des Trinitrotriphenylmethans direct erhalten haben. Dieser neue schöne Beweis stimmt vollkommen mit der oben für das Rosanilinhydrat aufgestellten Formel.

280. H. Bunte: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die erfolgreichen Bestrebungen zur Vereinfachung der gasanalytischen Methoden für die Zwecke der Technik haben sich bisher vorzugsweise auf diejenigen Gase beschränkt, welche durch einfache chemische Reagentien rasch und vollständig absorbirt werden können wie Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Schwefligsäure etc. Für die Bestimmung der nicht absorbirbaren Gase des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe bedient man sich fast ausschliesslich der von Bunsen ausgebildeten Methode der Verbrennung durch Verpuffung mittelst des elektrischen Funkens. Hempel¹⁾ hat dieser Methode der Verbrennung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe eine einfachere Gestalt gegeben, allein auch in dieser Form erfordert die Bestimmung der genannten Gase Apparate, welche dem Techniker im Allgemeinen nicht zu Gebote zu stehen pflegen. Orsat²⁾ und Coquillon³⁾ haben in neuerer Zeit versucht, statt der Verpuffung durch den elektrischen Funken die Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch glühende Metalle zu bewirken. Orsat wandte hiezu ein zum Glühen erhitztes, spiralförmig gewundenes, capillares Platinrohr an, in welchem das durchpassirende Gas verbrennt wird; Coquillon beobachtete, dass rothglühendes Palladium die Eigenschaft besitzt die Verbrennung explosiver Mischungen ohne Verpuffung zu bewirken und benutzte einen Palladiumdraht, der durch den elek-

1) Dr. W. Hempel. Ueber technische Gasanalyse. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1877.

2) Orsat. Note sur analyse industrielle des gaz; Paris, Dunos 1876.

3) Coquillon. Compt. rend. 1877, T. 84, p. 458. Coquillons Apparate. Journal für Gasbeleuchtung 1878, p. 40.