

## 525. Emil Fischer u. Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. December.)

Für die vollständige Aufklärung der Constitution des Pararosanilins und seiner Homologen handelt es sich bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse vorzugsweise um die Erledigung von zwei Punkten, welche in den früheren Mittheilungen weniger berücksichtigt wurden erstens die relative Stellung der drei Amidogruppen zum Methan- kohlenstoff, zweitens die Existenz isomerer Rosaniline von der Formel  $C_{20}H_{21}N_3O$ .

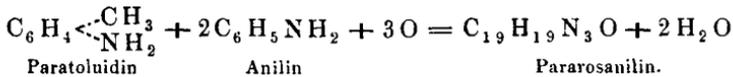
In unserer ausführlichen Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin<sup>1)</sup> haben wir, gestützt auf die Nitrirungsversuche beim Triphenylmethan, die Vermuthung ausgesprochen, dass die Stellung der Amidogruppen in allen Rosanilinen dieselbe sei, dass mithin verschiedene Rosaniline der Formel  $C_{20}H_{21}N_3O$  nicht existiren. Diese Schlussfolgerung stand in scheinbarem Widerspruch mit den älteren Untersuchungen von Hrn. Rosenstiehl, welcher ausser dem Pararosanilin zwei isomere Farbstoffe von der Formel  $C_{20}H_{21}N_3O$  beschreibt. Der eine derselben soll aus reinem Orthotoluidin und Anilin, der zweite aus Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin entstehen. Die Rosenstiehl'schen Abhandlungen enthielten jedoch keine einzige experimentelle Thatsache, wodurch die Verschiedenheit dieser Rosaniline bewiesen worden wäre, dagegen liessen sich alle Beobachtungen Rosenstiehl's — die Spaltungsversuche mit Jodwasserstoff nicht ausgenommen — sehr gut mit der Annahme vereinigen, dass das sog.  $\alpha$ -,  $\beta$ - (Ortho-, Para-) Rosanilin nur ein Gemenge der beiden anderen sei. Wir haben uns in Folge dessen in unserer Abhandlung nur mit dem Pararosanilin und einem homologen Farbstoff,  $C_{20}H_{21}N_3O$ , beschäftigt, welcher den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen, technischen Fuchsin bildet und welchen wir für das sog. Ortho- (Pseudo)-Rosanilin hielten. Dieser Punkt unserer Abhandlung ist später von Hrn. Rosenstiehl<sup>2)</sup> zum Gegenstande der Discussion gemacht worden. Trotz der erweiterten Kenntniss über die Constitution dieser Farbstoffe hält er die Existenz von zwei isomeren Rosanilinen,  $C_{20}H_{21}N_3O$ , durch seine früheren Versuche für bewiesen, von welchen wir nur das eine, im käuflichen Fuchsin enthaltene, das Paraorthobosanilin, untersucht und berücksichtigt hätten. Zur definitiven Entscheidung dieses streitigen Punktes schien es uns nöthig, in Vervollständigung der früheren Versuche, den nach Rosenstiehl aus Orthotoluidin und Anilin entstehenden Farbstoff rein darzustellen und nach unserer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

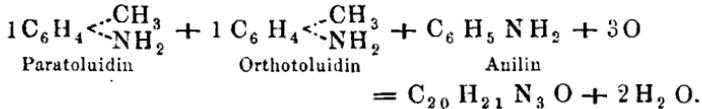
<sup>2)</sup> Bull. de la soc. chim. de Paris 1879, 13.

Methode mit dem Bestandtheil des technischen Fuchsins zu vergleichen. Bei dieser Untersuchung sind wir zu dem eigenthümlichen Resultate gelangt, dass das sog. Orthorosanilin nicht existirt. Für die betreffenden Versuche bedurften wir zunächst eines reinen Orthotoluidins, dessen Herstellung im grösseren Maassstabe mit nicht geringen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Das zuerst von uns verwandte Präparat war aus der käuflichen Base nach dem bekannten Verfahren von Rosenstiehl-Bindschedler gereinigt. Dasselbe lieferte bei der Schmelze mit Arsensäure bei vorläufigen Versuchen ausserordentlich wenig Rosanilin. Misstrauisch gegen dieses auffällige Resultat wandten wir uns im Frühjahr 1879 an Hrn. Caro mit der Bitte, das von uns gereinigte Orthotoluidin mit Benutzung der Fabrikserfahrungen auf seine Fähigkeit, Fuchsin zu bilden, zu prüfen. Hr. Caro kam unserem Wunsche mit grösster Bereitwilligkeit entgegen und theilte uns nach kurzer Zeit das Ergebniss seiner mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche mit. Nach denselben war die Menge des erhaltenen Fuchsins sehr gering. Dieselbe betrug bei Anwendung von 1 Mol. Toluidin auf 2 Mol. Anilin 2 pCt., bei Anwendung von 2 Mol. Toluidin auf 1 Mol. Anilin 4 pCt. der theoretischen Ausbeute. Der uns übersandte Farbstoff besass die Zusammensetzung  $C_{20}H_{21}N_3O$ , lieferte bei der Zersetzung der Diazoverbindung den Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  (Schmelzp.  $59^{\circ}$ ) und war von dem gewöhnlichen Handelsrosanilin nicht zu unterscheiden. Die geringe Ausbeute an Farbstoff legte die Vermuthung nahe, dass derselbe seine Entstehung nicht dem Orthotoluidin, sondern nur einer kleinen Beimengung von Paratoluidin verdanke. In der That liess sich in der angewandten Base durch Umkrystallisiren der Acetverbindung etwas Paratoluidin nachweisen. Wir haben daraufhin das Orthotoluidin durch vielfaches Umkrystallisiren der Acetverbindung weiter gereinigt und so schliesslich eine Base erhalten, welche sowohl für sich, wie in Combination mit Anilin bei der Arsensäureschmelze unter den verschiedensten Bedingungen nur äusserst geringe Spuren (höchstens  $\frac{1}{4}$  pCt.) Fuchsin, dagegen beträchtliche Mengen von gelben und rothen Azofarbstoffen liefert. Hiernach dürfte es wohl kaum zweifelhaft sein, dass das reine Orthotoluidin mit Anilin allein nicht im Stande ist, Fuchsin zu bilden.<sup>1)</sup> Beim Rosanilinprocess kann es daher nur das Paratoluidin sein, dessen Methylgruppe die Verkettung von drei Benzolen zu einer Triphenylmethangruppe veranlasst. Wendet man ein Gemenge von Paratoluidin und reinem Anilin an, so entsteht Pararosanilin nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Hr. Rosenstiehl machte uns vor kurzem die freundliche private Mittheilung, dass er, ohne Kenntniss von unserer Arbeit zu haben, seine früheren Versuche über die Bildung von Rosanilin aus Orthotoluidin wieder aufgenommen habe und dabei zu Resultaten gelangt sei, welche mit den unserigen völlige Uebereinstimmung zeigen.



Dass hierbei nicht gleichzeitig ein homologes Rosanilin  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$  durch Combination von 2 Molekülen Paratoluidin und 1 Molekül Anilin entsteht, wird durch die nachfolgende Betrachtung über die Stellung der Amidogruppen leicht verständlich. Wird dagegen Paratoluidin in Combination mit Anilin und Orthotoluidin verarbeitet, wie dies bei der fabrikmässigen Darstellung gewöhnlich der Fall ist, so bildet sich vorzugsweise das Rosanilin  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$  nach folgendem Schema:



Ob unter diesen Bedingungen gleichzeitig kleinere Mengen von Pararosanilin oder auch einer homologen Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$  entstehen, haben wir nicht entscheiden können, da bis jetzt keine einzige Methode bekannt ist, sämmtliche in dem Handelsprodukt enthaltenen Farbstoffe neben einander zu erkennen. Jedenfalls verdient in dieser Beziehung hervorgehoben zu werden, dass der aus der Leuko-Verbindung gewonnene rohe Kohlenwasserstoff neben der Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}$  noch beträchtliche Mengen öliger Produkte enthielt, welche wir nicht krystallisirt erhielten.

Der Nachweis der Nichtexistenz des sogenannten Orthorosanilins ist von besonderem Interesse für diestellungsfrage der drei Amidogruppen, weil damit der wesentlichste Grund für die früher gemachte Annahme einer Orthostellung wegfällt. Durch die Auffindung neuer Thatsachen sind wir vielmehr jetzt im Stande, den Beweis für die Parastellung aller drei Amidogruppen zu führen. Die bisher von verschiedener Seite für die Lösung dieser Frage benutzten Thatsachen sind zum geringsten Theil von entscheidender Bedeutung.

Betrachten wir zunächst das Pararosanilin, so ist darin mit Sicherheit nur für eine Amidogruppe die Parastellung durch die Synthese nachgewiesen.

Weitere Anhaltspunkte für die Lösung dieser Frage liefert die von Graebe und Caro beobachtete Spaltung des Anilins in Phenol und Dioxybenzophenon<sup>1)</sup>. Für letzteres ist bereits von Städeler und Gail<sup>2)</sup> die Parastellung einer Hydroxylgruppe durch die Spaltung in Phenol und Paraoxybenzoesäure nachgewiesen. Dass dieselbe Stellung auch dem zweiten Hydroxyl zukommt, beweist eine neue Synthese

1) Diese Berichte XI, 1348.

2) Diese Berichte XI, 746, u. Ann. Chem. Pharm. 194.

des Dioxibenzophenons aus Anisaldehyd, welche Hr. Magnus Bresler<sup>1)</sup> auf unsere Veranlassung ausgeführt hat und demnächst beschreiben wird.

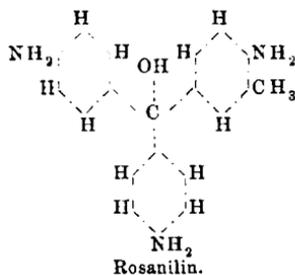
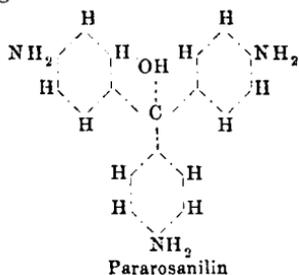
Da die Spaltung des Aurins in Dioxibenzophenon unter Bedingungen erfolgt, bei welchen die Wanderung einer Hydroxylgruppe sehr unwahrscheinlich ist, so wäre durch diese Resultate für zwei Amidogruppen des Rosanilins die Parastellung bewiesen.

Die Stellung der dritten Amidogruppe endlich ergibt sich aus den Beziehungen des Rosanilins zu dem aus Bittermandelöl und Anilin entstehenden Diamidotriphenylmethan. Diese Base liefert, mit salpetriger Säure behandelt, das von Doebner<sup>2)</sup> beschriebene Dioxitriphenylmethan, welches bei der Spaltung mit Alkalien gleichfalls Dioxibenzophenon giebt, und enthält somit beide Amidogruppen ebenfalls in der Parastellung.

Ein Paranitroderivat des Diamidotriphenylmethans erhält man durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Anilin und da diese Nitroverbindung bei der Reduktion Leukanilin<sup>3)</sup> liefert, so muss auch die dritte Amidogruppe des Rosanilins die Parastellung besitzen.

Dieser Beweis gilt zunächst streng genommen nur für das Pararosanilin. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche dieser Farbstoff mit dem homologen  $C_{20}H_{19}N_3O$  zeigt, dürfte indess hier die Annahme einer gleichen Stellung der Amidogruppen in hohem Grade wahrscheinlich sein, woraus denn für die aus dem Orthotoluidin herstammende Methylgruppe ohne Weiteres mit Bezug auf den Methankohlenstoff die Metastellung folgen würde.

Wir stellen auf Grund dieser Betrachtungen für beide Farbbasen folgende Formeln auf:



1) Hr. Bresler hat das aus Anisaldehyd durch Cyankalium entstehende Anisoïn ( $CH_3O$ ) ·  $C_6H_4$  ·  $CH$  ·  $OH$  ...  $CO$  ·  $C_6H_4$  ( $OCH_3$ ) nach bekannten Reaktionen in Dimethyldioxibenzophenon übergeführt. Diese Verbindung ist identisch mit dem Methyläther, welcher durch Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf Dioxibenzophenon entsteht.

2) Diese Berichte XII, 1462.

3) O. Fischer u. Ph. Greiff. Diese Berichte XIII, 669.