

$C_5H_4$  beim Strychnin betrifft, so besteht derselbe wahrscheinlich aus den Trümmern eines Benzols, welches ähnlich, wie im Diphenyl, mit der Gruppe  $C_{16}H_{18}N_2O_2$  verbunden ist, und daher bei der Oxydation ein Kohlenstoffatom unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen hinterlässt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass Strychnin bei der Behandlung mit Salpetersäure und Brom Substitutionsproducte liefert, was bei dem Körper  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  nicht der Fall ist.

Beim Brucin wird nicht  $C_5H_4$  sondern  $C_7H_8O_2$  abgespalten, wodurch es bei dem sonst mit dem Strychnin übereinstimmenden Verhalten wahrscheinlich wird, dass das Brucin ein in dem Benzolkern zweifach methoxylirtes Strychnin ist. Allerdings hat man in dem Brucin durch Behandlung mit Salzsäure bisher nur eine Methoxygruppe<sup>1)</sup> in die Hydroxylgruppe verwandeln können, indessen ist es leicht möglich, dass die Auffindung eines durch Abspaltung von zwei Methyl etwa entstehenden Dioxyderivates durch Verharzung verhindert worden ist.

---

### 379. Martin Lange: Zur Theorie der Rosanilinbildung beim Nitrobenzolfuchsinprocess.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obleich seit mehreren Jahren bedeutende Quantitäten Fuchsin, nach dem sogen. Nitrobenzolfuchsinverfahren dargestellt, in den Handel kommen, so ist doch über diese Darstellungsmethode noch wenig in die chemische Litteratur gedrungen.

Gewöhnlich wird angenommen, dass der aromatische Nitrokörper sich, unter Abgabe seines Sauerstoffs und Reduction zu dem entsprechenden Amidokörper, direct an der Bildung des Rosanilinmoleküls theilnimmt. Die in Folgendem mitzutheilenden Versuche haben jedoch ergeben, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die Nitrokörper, bei Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Substanzen und genügender Menge von Salzsäure, entweder nur oxydirend wirken, oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung theilnehmen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoffatom liefern. Es mögen zunächst die auf die Oxydation

---

<sup>1)</sup> Schon in meiner früheren Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass die Methoxygruppe sich in dem oxydirten Theil befinden muss.

von Anilin und Toluidin mittelst Nitrobenzols und Chlornitrobenzols, sich beziehenden Versuche hier mitgetheilt werden.

### 1. Einwirkung von Nitrobenzol und Chlornitrobenzol.

Erwärmt man 40 g eines Gemenges von Anilin und Toluidin (Ortho und Para) im Mischungsverhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül, von denen 20 g mit Salzsäure in das Salz übergeführt und entwässert wurden, unter Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammon, mit 20—25 g Nitrobenzol im Oelbade auf 180—190°, so tritt bald lebhaftere Farbstoffbildung ein, und man erhält nach einiger Zeit eine metallglänzende Fuchsin schmelze. Während des Processes destillirt mit dem Reactionswasser ein Gemenge von Anilin und Toluidin, sowie Nitrobenzol und Benzol über. Letzteres war während der Schmelze, durch Reduction und Stickstoffabgabe, aus dem Nitrobenzol entstanden. Die Schmelze enthielt nach dem Austreiben des unveränderten Anilins, Toluidins und Nitrobenzols mit Wasserdampf, ausser Fuchsin noch Phosphin und jene zu den Indulinen gehörigen Körper, welche durch Zusammenritt mehrerer Moleküle Anilin, resp. Toluidin, bei Oxydation der Amidogruppe, bei Anwesenheit von Anilinsalz, unter Ammoniakbildung entstehen. Ferner wird (besonders beim Erwärmen über 200°) auch Diphenylamin gebildet. Amidoazobenzol, Azobenzol oder Azoxybenzol konnte aus der Schmelze nicht erhalten werden. Das Fuchsin wurde der Schmelze durch mehrmahliges Auskochen mit Wasser entzogen, durch Aufkochen mit wenig Kreide gereinigt und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und Kochsalz krystallisirt. Wendet man zur Oxydation von 40 g eines, wie bei vorigem Versuch zusammengesetzten Gemenges von Anilin und Toluidin, welches zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und getrocknet wurde, anstatt des Nitrobenzols 30 g Ortho-nitrochlorbenzol an und erwärmt, wiederum unter Zusatz von Eisenchlorür, so tritt bei 175—180° Farbstoffbildung ein, und man erhält nach einiger Zeit eine Fuchsin schmelze von derselben Zusammensetzung, wie bei Anwendung von Nitrobenzol. Nach der Reinigung krystallisirt das Fuchsin in gleicher Weise, wie das mit Nitrobenzol erhaltene und zeigt auch beim Ausfärben die gleiche Nuance. Die anderen in der Schmelze enthaltenen Farbstoffe waren durch Anwendung von Chlornitrobenzol an Stelle von Nitrobenzol eben so wenig verändert worden, als das Fuchsin. Es waren also chlorirte Farbstoffe nicht entstanden. Zu ganz gleichen Resultaten bezüglich der Farbstoffbildung und der Natur derselben gelangt man bei Anwendung von Nitranilin, Binitrobenzol, Nitronaphtalin u. s. w. Der Nitrokörper giebt seinen Sauerstoff ab, entwickelt Stickstoff und geht in den Kohlenwasserstoff resp. in ein Substitutionsproduct desselben über. Um den directen Beweis zu liefern, dass das Nitrobenzol nicht an der

Bildung des Rosanilinmoleküls theilnimmt, sondern nur oxydirend wirkt, wurde der Versuch in gleicher Weise, wie mit dem Gemenge von Anilin und Toluidin, mit reinem Paratoluidin, welches bekanntlich bei der Oxydation kein Rosanilin giebt, ausgeführt. Es wurde dasselbe zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und unter Zusatz von Eisenchlorür mit Nitrobenzol auf 180—200<sup>o</sup> erhitzt. Die erhaltene Schmelze gab an kochendes Wasser ausser Phosphin und braunen Farbstoffen nur Spuren von Fuchsin ab, welches wahrscheinlich durch das noch im Paratoluidin enthaltene Orthotoluidin entstanden war. Es waren also auch hier nur jene schon von Rosenstiehl<sup>1)</sup> bei der Oxydation von Paratoluidin mit Arsensäure erhaltenen Producte entstanden, während bei der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin reichlich hätte Fuchsin entstehen müssen.

## 2. Einwirkung methylierter Nitrobenzole.

Complicirter gestaltet sich der Vorgang bei Anwendung solcher aromatischer Nitrokörper zur Einwirkung auf Anilin oder Orthotoluidin, welche Methylgruppen enthalten, wie Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitromesitylen etc. Bei diesen findet, wie bei den anderen, einerseits Oxydation der Amine unter Stickstoffentwicklung aus dem Nitrokörper und Reduction desselben zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff statt. Andererseits wird aber auch eine oder mehrere der substituierenden Methylgruppen abgespalten, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet. Zur Erläuterung mag die Mittheilung folgender Versuche dienen:

Um die Wirkung der methylieren Nitrokörper zu studiren, musste es mir vor Allem darauf ankommen, ein vollständig toluidinfreies Anilin zu erhalten, welches mit Oxydationsmitteln kein Fuchsin mehr lieferte. Wie schon Rosenstiehl<sup>2)</sup> fand, ist die Schwierigkeit, käufliches Anilin vollkommen zu reinigen, eine sehr grosse.

Aus sehr reinem Benzol dargestelltes Anilin gab beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln immer noch Fuchsin. Um das noch im Anilin enthaltene Toluidin zu entfernen, erhitze ich das erstere mehreremals mit wenig Jod, bis eine Fuchsinbildung nicht mehr zu bemerken war, fractionirte alsdann und mischte das Oel mit conc. Salzsäure. Eine Probe des aus dem ausgeschiedenen Salz erhaltenen Anilins wurde nun zur Cotrolle, nachdem dieselbe zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt worden war, bei Gegenwart von Eisenchlorür, mit Nitrobenzol oxydirt. Das Oxydationsproduct war eine fast reine Indulinschmelze. Fuchsin war nicht entstanden. Das Anilin besass also

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] S, 200.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] S, 178.

genügende Reinheit, um zu meinen Versuchen verwendet werden zu können.

20 g dieses Anilins, zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und entwässert, wurden unter Zusatz von einer geringen Menge Eisenchlorür mit 15 g Paranitrotoluol im Oelbade erhitzt. Bei 195—200° trat Farbstoffbildung ein, und es resultirte nach einiger Zeit eine Schmelze, welche Fuchsin in reichlicher Menge neben Phosphin und jenen blauvioletten Indulinfarbstoffen enthielt. Das Echappe enthielt, ausser Anilin und Paranitrotoluol auch Benzol. Während der Dauer der Schmelze entwich Stickstoff. — Ein zweiter Versuch wurde mit Paranitrotoluolsulfosäure angestellt:

20 g Anilin, in der gleichen Weise versalzt und getrocknet, wurden mit wenig Eisenchlorür und 20 g Paranitrotoluolsulfosäure erhitzt. Bei 195—200° trat Farbstoffbildung ein, und wurde auch hier, neben Indulin und Phosphin, Fuchsin in reichlicher Menge gebildet. Sulfosäuren von Farbstoffen waren nicht entstanden.

Nachdem so constatirt war, dass das Paranitrotoluol und dessen Sulfosäure mit reinem Anilin Fuchsin bilden können, ohne dass im letzteren Falle Sulfosäuren der Farbstoffe entstehen, war es von Interesse auch das Orthonitrotoluol in diesem Sinne zu prüfen. Es wurden wiederum 20 g Anilin mit Salzsäure zur Hälfte versalzt, getrocknet und mit Eisenchlorür und 15 g Orthonitrotoluol erhitzt. Hier trat die Farbstoffbildung schon bei 175—180° ein, und es wurden die gleichen Producte, wie bei der Anwendung von Paranitrotoluol erhalten.

Gleiche Resultate erhielt ich bei Anwendung von Binitroxylol und Trinitromesitylen zur Einwirkung auf Anilin. Bei Anwendung der letzteren beiden Nitrokörper konnte ich noch das Entweichen von Methylchlorid und anderen chlorirten Methanderivaten während der Dauer der Schmelze constatiren.

Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Fuchsine wurden ausgefärbt und die Nuancen derselben übereinstimmend gefunden. Dieser oben constatirte Vorgang der Abspaltung von Methylgruppen bei der Einwirkung methylirter Nitrokörper auf Anilin und der Bildung von Rosanilin ist ganz analog demjenigen bei der schon von Rosenstiehl<sup>1)</sup> beobachteten Bildung von Rosanilin durch Oxydation von Orthotoluidin, auch dort wird jedenfalls eine Methylgruppe vom Benzolkern abgetrennt, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet.

In gleicher Weise ist auch jedenfalls die Bildung von Rosanilin bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid<sup>2)</sup> und Nitrobenzylidenbromid<sup>3)</sup> auf Anilin zu erklären.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 8, 185.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 19304.

<sup>3)</sup> Diese Ber. XVII, 2936.