

Eine eingehende Beschreibung der oben erwähnten Reactionen wird im Zusammenhange an einer anderen Stelle erfolgen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Warschau, Polytechnisches Institut Kaiser Nicolaus II. Laboratorium des Hrn. Prof. Hardin.

680. Walter L. Jennings: Ueber
die Constitution des Rosanilins und des Pararosanilins¹⁾.

(Eingegangen am 20. November 1903.)

Durch eine Mittheilung von A. v. Baeyer und Villiger²⁾ sehe ich mich veranlasst, die Resultate eines vor vier Jahren durchgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Versuches, die Anhydride des Rosanilins und des Pararosanilins darzustellen, bekannt zu geben. Dieser Versuch ergab sich aus der Beobachtung, dass bei den Schmelzpunktsbestimmungen verschiedener reiner und fast farbloser Präparate dieser Basen, entgegen der gewöhnlichen Annahme, keine tiefgreifende Zersetzung stattfindet, sondern dass unter Schäumen und Bildung einer dunkelrothen, unlöslichen, amorphen, sich in verdünnter Salzsäure wieder lösenden Masse Wasser abgegeben wird.

Erwies sich diese Deutung der beim Schmelzen eintretenden Umwandlung als richtig, so war damit ein neuer schlagender Beweis für die chinoide Formel, welche E. Fischer und Jennings³⁾ für das Fuchsin und Parafuchsin aufgestellt haben, geliefert. In der That ist es mir gelungen, aus dem Rosanilin bzw. Pararosanilin durch vorsichtiges Erhitzen der reinen Basen in einem trocknen Wasserstoffstrom nicht weit über ihren Schmelzpunkt ein Molekül Wasser abzuspalten, wobei die farblosen, krystallinischen Basen in stark gefärbte, in Wasser unlösliche, amorphe Körper umgewandelt werden. Alle Versuche, diese Reactionsproducte krystallisirt zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Dass man jedoch wirklich die Anhydridbasen unter den Händen hat, beweisen nicht nur die Analysen, sondern auch die quantitative Umwandlung in die löslichen, chlorwasserstoffsäuren Salze, das Fuchsin bzw. Parafuchsin.

Schon im Jahre 1894 machten E. Fischer und Jennings einen noch nicht veröffentlichten Versuch, die chinoide Form des Pararos-

¹⁾ Das Wesentlichste dieser Ergebnisse wurde am 22. November 1899 der »North Eastern Section of the American Chemical Society« in einem Vortrag über »The Constitution of Rosanilin Dyestuffs« mitgetheilt. Dieser Vortrag wird im »Journal of the American Chemical Society« (22, Seite 8 [Jan. 1900] der »Proceedings«) kurz erwähnt.

²⁾ Diese Berichte 36, 2774 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 26, 2221 [1893].

anilins zu isoliren. Eine auf 2° abgekühlte Lösung von 2 g Parafuchsin in 2 Litern Wasser wurde mit 30 ccm einer 33-procentigen Natronlauge versetzt und darauf mit 300 ccm reinen Essigesters rasch geschüttelt, wobei der zuerst entstandene, ziegelrothe, amorphe Niederschlag zum grössten Theil sich auflöste. Der von der wässrigen Schicht abgetrennte Essigester schied, mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt, einen dunkelrothen, amorphen Niederschlag aus, welcher, an der Pumpe rasch abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, analysirt wurde.

0.2067 g Sbst.: 0.5862 g CO₂, 0.1153 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 0.5224 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₉H₁₇N₃. Ber. C 79.34, H 5.96.

C₁₉H₁₉N₃O. Ber. C 74.67, H 6.27.

Gef. » 77.31, 77.07, » 6.23, 6.39.

Diese Resultate liegen beinahe in der Mitte zwischen den Zahlen, welche die Carbinol- bzw. die Anhydro-Formel verlangen.

Später hat G. A. Gabriel¹⁾ eine Wiederholung der Versuche G. v. Georgievics²⁾, die gefärbten Rosanilinbasen darzustellen, unternommen; er konnte aber die Ergebnisse Georgievics' nicht bestätigen, obwohl er die beschriebenen Bedingungen so genau wie möglich innehielt. Die stark gefärbten, amorphen Körper, welche Gabriel erhielt, gaben bei den Kohlenstoffbestimmungen Zahlen, welche, in Uebereinstimmung mit den oben citirten Resultaten von E. Fischer und Jennings, in der Mitte zwischen den Formeln der Carbinolbase und ihrer Anhydroform lagen. Auch die Annahme Hugo Weil's³⁾, dass diese gefärbten Basen aus einem »Gemenge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin als färbenden Bestandtheil« bestehen, wurde durch die Arbeit Gabriel's widerlegt.

Diese dunkelrothen, amorphen Niederschläge, welche man bei der Fällung von verdünnten Fuchsin- bzw. Parafuchsin-Lösungen mit Alkali erhält, sind daher höchst wahrscheinlich entweder Gemenge der zuerst entstandenen, stark gefärbten Imidbase mit ihrem hydratisirten Umwandelungsproduct oder eine den Chinhydrone analoge Verbindung der Imidbase mit der Carbinolbase. Auch A. Hantzsch⁴⁾ ist der Meinung, dass dieser rothe, flockige Niederschlag von der chinoiden Form herrührt, obwohl er sie nicht isoliren konnte. Die im folgenden experimentellen Theil bewiesene Existenz solcher chinoiden Basen darf daher ein gewisses Interesse beanspruchen.

¹⁾ Baccalaureats-These »On the Colored Bases of Rosanilin and Pararosanilin«, Polytechnic Institute, Worcester, U. S. A. (Juni 1899).

²⁾ Monatsh. für Chem. 17, 4 [1896].

³⁾ Diese Berichte 33, 3141 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 752 [1900].

Anhydro-*p*-Triamino-diphenyltolylcarbinol.

Für die Darstellung des Anhydrids wird das Handels-Fuchsin¹⁾ zuerst gereinigt. Eine Lösung von 3.5 g Fuchsin in 500 ccm Wasser wurde langsam in eine siedende Lösung von 5 g reinem Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser gegossen. Zunächst fällt ein rothbrauner Niederschlag aus, welcher in der siedenden Lauge sich nach und nach wieder löst. Nach anderthalbstündigem Sieden wird von dem noch vorhandenen, dunkelroth gefärbten Niederschlag schnell abfiltrirt. Aus der klaren, etwas roth gefärbten Lösung krystallisirt nach mehreren Stunden eine reichliche Menge fast farbloser Nadeln, welche an der Pumpe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. So erhält man 1.5 g eines schwach rosa gefärbten Präparates, dessen Reinheit durch die Analyse bewiesen wurde.

0.1892 g Subst.: 0.5228 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₂₀H₂₁N₃O. Ber. C 75.16, H 6.62.

Gef. » 75.36, » 6.55.

Dieses im Platinschiffchen abgewogene und im Luftbade bei 115° getrocknete Rosanilin erhitzte man 2 Stunden bis gegen 200° in einem Strom trocknen Wasserstoffs. Zunächst schmilzt es bei 186° unter Wasserdampfentwicklung und Bildung einer dunkelrothen, festen Masse. Schon in der ersten halben Stunde werden hierbei 88—94 pCt. des Wassers abgegeben. Aber wegen der festen Natur dieser Reaktionsmasse ist es nöthig, um die letzten Reste des Wassers abzutreiben und die Substanz auf constantes Gewicht zu bringen, etwas längere Zeit auf 15—20° über dem Schmelzpunkt des Rosanilins zu erhitzen.

Der so dargestellte Körper bildet eine dunkelrothe, in Wasser unlösliche, amorphe Masse. In reinem Aceton ist er mit rother Farbe leicht, in acetonfreiem Methylalkohol etwas schwieriger und in allen anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln fast garnicht löslich. Aus seiner Lösung in Aceton wird der Körper von reinem Aether theilweise gefällt, aber wegen des hygroskopischen Charakters des Niederschlags kann man diese Methode, die Substanz zu reinigen, nicht benutzen. Alle Versuche, ein krystallinisches Product zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Der Wasserverlust in zwei quantitativ durchgeführten Versuchen und die Analyse beweisen jedoch das Vorliegen eines Anhydrids des *p*-Triaminodiphenyltolylcarbinols.

¹⁾ Das zu diesen Versuchen dienende Fuchsin und Parafuchsin verdanke ich der Liberalität der New York and Boston Dyewood Co., welche Vertreterin der Actiengesellschaft für Anilinfabrication, Berlin, in den Vereinigten Staaten und Canada ist.

0.2013 g Sbst.: 0.0111 g H₂O. — 0.2904 g Sbst.: 0.0162 g H₂O.

1 Mol. H₂O. Ber. 5.64. Gef. 5.51, 5.58.

0.1902 g Sbst.: 0.5548 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 19.1 ccm N (14.5°, 753 mm).

C₂₀H₁₉N₃. Ber. C 79.66, H 6.35, N 13.98.

Gef. » 79.54, » 6.42, » 13.58.

Bildung des Fuchsins aus dem Anhydrokörper.

0.1891 g des Anhydrids wurden in etwas mehr als der für ein Molekül berechneten Menge Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde mittels eines Faltenfilters von der fast unwägbaren Menge eines unlöslichen Rückstandes befreit, in einer Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft und im Luftbade bei 115° getrocknet. Hierbei hinterblieben 0.2137 g eines metallglänzenden, kantharidenfarbigen, krystallinischen Rückstandes, welcher sich in Wasser mit carmoisinrother Farbe vollständig auflöste und bei wiederholtem Abdampfen und Trocknen keinen Gewichtsverlust mehr erlitt. Das so erhaltene Fuchsin zeigte 0.85 pCt. mehr Gewicht als der Aufnahme von einem Molekül Salzsäure entsprochen hätte, wurde aber ohne weitere Reinigung analysirt.

0.1940 g Sbst.: 0.0880 g AgCl. — 0.1653 g Sbst.: 0.0727 g AgCl.

C₂₀H₂₀N₃Cl. Ber. Cl 10.50. Gef. Cl 11.21, 10.87.

Anhydro-*p*-Triamino-triphenylcarbinol.

Die Bildung der chinoiden Form des Pararosanilins findet in fast derselben Weise wie bei dem Rosanilin statt. Nur muss man in diesem Falle wegen des höheren Schmelzpunktes des Pararosanilins (205°) die Versuche bei einer entsprechend höheren Temperatur durchführen.

Zunächst wurde das ziemlich stark gefärbte Pararosanilin des Handels in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit reiner Natronlauge gekocht. Als die klar filtrirte Lösung der Krystallisation überlassen wurde, schied sie reichliche Mengen fast farbloser Blätter aus. Die Reinheit des so dargestellten Präparates wurde durch die Analyse festgestellt.

0.1912 g Sbst.: 0.5227 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₁₉H₁₉N₃O. Ber. C 74.67, H 6.27.

Gef. » 74.57, » 6.05.

Dieses Präparat wurde dann im Platinschiffchen in einem Strom reinen Wasserstoffgases auf eine Temperatur zwischen 215° und 220° eine Stunde erhitzt. Schon in der ersten halben Stunde wurden 91 pCt. des Wassers abgegeben. Während des Erhitzens schmolz das Para-

rosanilin gegen 205^o, unter lebhafter Wasserdampfentwicklung, zu einer dunkelrothen Masse, welche aber in dünneren Schichten eine klare, rothe, durchsichtige Farbe zeigte. Wenn etwas längere Zeit oder zu hoch erhitzt wird, so deuten Spuren eines farblosen, krystallinischen Sublimates im kälteren Theil des Erhitzungsrohres auf beginnende Zersetzung hin. Die Natur dieses Sublimates ist noch nicht ermittelt worden.

Zwei quantitative Versuche gaben die folgenden Resultate:

0.2225 g Sbst.: 0.0132 g H₂O. — 0.2394 g Sbst.: 0.0139 g H₂O.

1 Mol. H₂O. Ber. 5.9. Gef. 5.93, 5.8.

0.2093 g Sbst.: 0.6122 g CO₂, 0.1136 g H₂O.

C₁₉H₁₇N₃. Ber. C 79.34, H 5.96.

Gef. » 79.79, » 6.05.

Parafuchsin aus dem Anhydrokörper.

0.2255 g des Anhydrids wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde in Wasser wieder aufgenommen, auf dem Wasserbade zum zweiten Male abgedampft und im Luftbade bei 115^o bis zu constantem Gewicht getrocknet; hierbei lieferte er 0.2553 g (0.4 pCt. mehr als für ein Molekül berechnet) eines Körpers, welcher alle Eigenschaften des Parafuchsin besass und ohne weitere Reinigung analysirt werden konnte.

0.1807 g Sbst.: 0.0846 g AgCl.

C₁₉H₁₈N₃Cl. Ber. Cl 10.95. Gef. Cl 11.58.

Worcester, Mass., U. S. A. Polytechnic Institute, den 9. November 1903.

681. F. Ullmann und F. Mauthner: Ueber die Oxydation von substituirten *o*-Phenylendiaminen.

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir gezeigt, dass bei der Oxydation von *o*-Phenylendiamin mit Ferrichlorid neben dem bekannten Diaminophenazin auch Aminooxyphenazin entsteht. Wir haben diese Reaction weiter verfolgt und auf substituirte *o*-Phenylendiamine ausgedehnt. Beim 4-Chlor- und 4-Brom-*o*-Phenylendiamin entsteht sowohl in neu-

¹⁾ Diese Berichte 35, 4302 [1902].