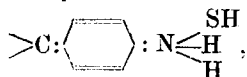


### 38. Rudolf Lambrecht: Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Rosaniline und phenylierte Rosaniline.

(Eingegangen am 8. August 1906).

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit H. Weil<sup>1)</sup> die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Malachitgrün und Krystallviolett beschrieben, die zu den schwefelhaltigen Analogon der Carbinole, zu den Carbthiolen, geführt hat.

Inzwischen habe ich auch das Verhalten der Rosaniline selbst, sowie der phenylierten Rosaniline diesem Gase gegenüber studiert, das von jenem der Grün- und Violettbase in mancher Beziehung abweicht. Ich bin nicht der Ansicht, hieraus Verschiedenheiten des konstitutionellen Aufbaues folgern zu müssen; ich glaube vielmehr, daß der stark basische Charakter der Rosaniline gegenüber dem sauren Charakter des Schwefelwasserstoffs hier mehr als bei den alkylierten Derivaten der Bildung chinoider Substanzen Vorschub leistet, deren einfachste, das Rosanilinsulphydrat



darzustellen, ich in zahllosen Versuchen mich bemüht habe, ohne daß es mir gelungen wäre, diesen Körper, dessen interimistische Bildung nach den Beobachtungen angenommen werden muß, in Substanz isolieren zu können. Statt dessen habe ich stets eigentümliche, chinoider Oxydationsprodukte dieses Körpers erhalten, deren Konstitution noch nicht feststeht und die mit den bis jetzt bekannten Salzen von Schwefelsäure<sup>2)</sup> nicht identisch sind.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine essigsäure, mineralische oder aber neutrale Lösung von Pararosanilin in Alkohol ein, so erfolgt keine Abscheidung von Thiobase; die Lösung bleibt vielmehr stark gefärbt und scheidet dann bei sehr langem Einleiten farblose Krystalle von Paraleukanilin ab.

Dagegen erhält man die Carbthiole durch Umsetzung der Rosanilinsalze mit Ammoniumhydrosulfid, die nur bei Anwendung eines großen Überschusses des letzteren eine vollständige ist<sup>3)</sup>.

Die Rosanilincarbthiole verhalten sich durchaus analog denen des Grüns und Violetts; sie lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren zu farblosen Lösungen ohne merkliche Abspaltung von Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 270 [1905].

<sup>2)</sup> K. Dürrschnabel und H. Weil, diese Berichte **38**, 3492 [1905].

<sup>3)</sup> H. Weil, diese Berichte **29**, 1541 [1896]; **29**, 2677 [1896]; **33**, 3141 [1900]; **37**, 1014 [1904].

stoff, in Essigsäure hingegen, namentlich bei Alkoholzusatz unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung zu Fuchsin auf.

Die überschüssig salzsauren Lösungen geben hier mit Zinntetrachlorid keine krystallisierenden resp. schwer löslichen Carbthiolsalze. Sie werden im Gegensatz zu den früher beschriebenen, in Alkohol schwer löslichen Carbthiolen des Grüns und Violetts von heißem Alkohol leicht unter intensiver Fuchsinfärbung aufgenommen; aus diesen Lösungen lassen sich die unveränderten Carbthiole nicht wieder abscheiden, man erhält vielmehr beim Eindunsten stark metallglänzende chinoide Körper, die beim Behandeln mit Säuren Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff entwickeln.

Da die Carbthiole als solche sich an der Luft nicht oxydieren, so muß angenommen werden, daß diese chinoiden Körper ihre Entstehung einer primären Umlagerung des Carbthiols in das sicher leicht oxydierbare Rosaniliniumsulfhydrat verdanken.

Ähnliche chinoide Körper erhält man durch trockenes Erhitzen der Carbthiole auf 140°; beim Behandeln solcher Umlagerungsprodukte mit alkoholischer Essigsäure entweicht noch reichlich Schwefelwasserstoff, während gleichzeitig eine Schwefelabscheidung eintritt, so daß hier vermutlich Gemenge von Rosanilinumpolysulfiden vorliegen.

Da die Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Rosanilinsalze als einziges faßbares Produkt stets nur die Leukoverbindung gegeben hatte und die theoretische Menge dieses Gases ohne Einwirkung geblieben war, so habe ich die Darstellung des Rosaniliniumsulfhydrates durch Einwirkung der theoretischen Menge Schwefelwasserstoff auf Rosanilinbase versucht.

Der Ausführung dieser Reaktion stand aber die Schwierigkeit entgegen, daß die Pararosanilinbase in fast allen indifferenten Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist. Nur Äthylalkohol zeigt ein etwas größeres Lösungsvermögen, seiner Anwendung war aber der Umstand hinderlich, daß die von ihm aufgenommenen Rosanilinbasen sehr rasch verestert werden und dann eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den gebildeten Ester nicht mehr erfolgt. Nach einer großen Reihe von Versuchen habe ich gefunden, daß die veresternde Wirkung des Alkohols durch Zusatz einer gleichen Menge Benzol aufgehoben wird, ohne daß letzteres die Löslichkeit herabdrückt. Das weitere findet sich im experimentellen Teil.

Das so dargestellte, gut krystallisierte chinoide Produkt ist aber auch wieder nicht das Rosaniliniumsulfhydrat, sondern ein Oxydationsprodukt, dessen Analysen bei verschiedenen Herstellungsweisen übereinstimmende Zahlen lieferten, aus denen sich aber eine einheitliche Formel nicht ableiten ließ.

Schließlich sei noch das Verhalten der im Handel unter dem Namen Rosanilinblau vorkommenden phenylierten Rosaniline gegenüber Schwefelwasserstoff erwähnt.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die essigsäure, alkoholische Lösung eines von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. in entgegenkommendster Weise gelieferten Pararosanilinblaus findet zunächst nur eine Entfärbung statt. Bei längerer Einwirkung in der Wärme scheiden sich allmählich Krystalle aus, die sich mit dem von Baeyer<sup>1)</sup> zum erstenmal dargestellten Triphenyl-paraleukanilin als identisch erwiesen. Die Menge des abgeschiedenen Leukokörpers ist eine nahezu quantitative, so daß das Pararosanilinblau dieser Firma tatsächlich als die der Bezeichnung Triphenyl-pararosanilin entsprechende, chemische Substanz angesehen werden muß<sup>2)</sup>. Sie liefert auch das von Baeyer als charakteristisch angegebene Pikrat in einer der Theorie nahekommenen Ausbeute.

Hingegen hat sich ein vergleichsweise geprüftes Diphenylaminblau<sup>3)</sup> und ein vom Farbwerk Krefeld in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestelltes, prachtvoll krystallisiertes, gewöhnliches Rosanilinblau ganz nach den Angaben Baeyers verhalten.

Die Carbthiole der Rosanilinblau sind selbst durch Umsetzung der Farbsalze mit Ammoniumhydrosulfid nicht erhältlich.

Die in wäßriger Lösung aus Pararosanilinblausalz mit  $\text{NH}_4\text{SH}$  erhaltene Substanz hat nur einen minimalen Schwefelgehalt und schmilzt unscharf bei  $85^\circ$ ; sie bestand, wie die Analyse zeigte, fast nur aus dem Carbinol, dessen Reindarstellung zum erstenmal Baeyer<sup>4)</sup> gelungen ist.

Die Analyse der sich vom gewöhnlichen Rosanilinblau ableitenden Produkte zeigte, daß dieselben einem höchstens diphenylierten Rosanilin entsprechen, obgleich das Ausgangsmaterial ein höchstphenyliertes Handelsprodukt darstellte. Wenn man bedenkt, daß das Tri-*o*-tolylcarbinol, das Neufuchsincarbinol der Technik, sich überhaupt nicht phenylieren läßt, daß also die in Orthostellung zur Amidogruppe befindliche Methylgruppe den Eintritt der Phenylgruppen verhindert, so überrascht es nicht, daß ein partiell tolyliertes Rosanilin nur an den Aniliresten phenylierbar ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2873 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. den abweichenden Befund Baeyers bei anderen so bezeichneten Produkten, diese Berichte **37**, 2870 [1904].

<sup>3)</sup> Baeyer, diese Berichte **37**, 2870 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 2873 [1904].

## Experimenteller Teil.

## 1. Carbthiol des Pararosanilins.

a) Mit der berechneten Menge Schwefelwasserstoff. Aus der essigsäuren, wäßrigen Lösung der Pararosanilinbase läßt sich mit der berechneten Menge einer  $\text{NH}_4\text{.SH}$ -Lösung reines Carbthiol überhaupt nicht fällen. Der hellrosa gefärbte Körper ergibt trotz des sorgfältigsten Waschens mit Wasser stets nur Analysenresultate, bei denen der Kohlenstoffgehalt um ca. 2.5 pCt. zu niedrig ist; selbst die Anwendung der Ätherausschüttelung zur Isolierung des Carbthiols ergab Analysenzahlen, die noch um 2 pCt. von dem theoretischen Kohlenstoffgehalt von 71 pCt. nach unten abweichen.

b) Mit Überschüssen von  $\text{NH}_4\text{.SH}$ . Bei Anwendung des Dreifachen der berechneten Menge einer  $\text{NH}_4\text{.SH}$ -Lösung werden wesentlich bessere Analysenresultate erzielt.

0.1950 g Sbst.: 0.5015 g  $\text{CO}_2$ , 0.1053 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. C 71.04, H 5.92.

Gef. » 70.13, » 6.00.

## 2. Carbthiol des Neufuchsins.

Es ist, wie die Imidbase des Neufuchsins im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten der beiden anderen Fuchsine in Benzol ziemlich leicht löslich und eignet sich deshalb zur Darstellung einer möglichst reinen Carbthiolbase am besten.

Für alle Carbthiofallungen wurde eine 10-proz. Ammoniaklösung, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, angewendet. Davon werden 15 ccm, die mit Wasser auf 100 ccm verdünnt werden, zu einer erkalteten, filtrierten, wäßrigen Lösung (400 ccm) von 3.5 g Neufuchsin (Chlorhydrat) und 1.5 g Natriumacetat gegossen, die im Scheidetrichter mit 200 ccm Benzol überschichtet war. Nach dem Ausschütteln wird die Benzollösung des Carbthiols getrennt, getrocknet und eingedampft. Die analysenreine Substanz ist hellrosa und überaus elektrisch.

0.0262 g Sbst.: 0.0702 g  $\text{CO}_2$ , 0.0159 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1354 g Sbst.: 0.0804 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. C 72.73, H 6.88, S 8.82.

Gef. » 73.00, » 6.75, » 8.60.

Beim Kochen der Carbthiole mit Alkalien werden die Carbinole zurückgebildet.

## 3. Umlagerung des Carbthiols vom Pararosanilin.

Trocken in einem Glas auf  $140^\circ$  im Ölbad erhitzt, lagert sich das Carbthiol (mit Hilfe von Äther gewonnenes) zu einem metallisch grünroten Körper um.

0.1730 g Subst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 68.32, H 5.43.

Beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Essigsäure entweicht Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung, und es liegt deshalb hier vermutlich ein Polysulfidgemisch vor. Die Substanz ist aus Wasser umkrystallisierbar, zeigt dann folgende Zusammensetzung:

0.1449 g Subst.: 0.3507 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 65.98, H 6.00,

und enthält Krystallwasser, das aber ohne Zersetzung der Substanz nicht zu entfernen ist.

#### 4. Umlagerung des Carbthiols vom Neufuchsin.

1 g Carbthiol, in 5 ccm reinstem Alkohol gelöst, gibt eine stark fuchsinrote Lösung; nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade, das in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen vorgenommen wurde, hinterbleibt schließlich eine metallisch glänzende, grünrote, spröde Substanz:

0.1058 g Subst.: 0.2359 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Subst.: 0.0985 g BaSO<sub>4</sub> (Bombenrohr).

Gef. C 60.81, H 6.17, S 7.76.

Wird eine solche kochende, alkoholische Lösung des Carbthiols nicht eingedampft, sondern mit Äther gefällt, so zeigt das stark verschmierende, chinoide Produkt eine andere Zusammensetzung:

0.1905 g Subst.: 0.4492 g CO<sub>2</sub>, 0.1113 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 64.31, H 6.49.

#### 5. Berechnete Menge Schwefelwasserstoff auf Pararosanilinbase.

Eine kochend (unter Zusatz von 3 Tropfen Eisessig oder 0.1 g Benzoesäure) bereitete, filtrierte, erkaltete Lösung von 3 g Pararosanilinbase in einem Gemisch von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 1.5 g Schwefelwasserstoff in 100 ccm Benzol (bei 15°) in einer 1 l-Glasflasche versetzt und letztere sofort luftdicht verschlossen. Im Augenblick des Zugießens tritt eine erhebliche Aufhellung der durch den geringen Säurezusatz stark gefärbten Lösung ein. Nach etwa zwölfstündigem Stehen beginnt eine Trübung und demgemäß eine Abscheidung tiefgefärbter, metallglänzender Krystalle, die durch Zusatz von Äther vermehrt und beschleunigt wird. Nach mehrtägigem Stehen unter Luftabschluß wird rasch abgesaugt, mit Aceton gewaschen, auf Ton und dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

Von den zahlreichen Analysenreihen, die an vielen solchen Darstellungen vollständig durchgeführt wurden, sei nur eine angeführt:

Gef. C 61.9, H 5.9, N 10.6, S 7.4.

Der im Vergleich zum Stickstoffgehalt geänderte bezw. hohe Kohlenstoffgehalt macht das Vorhandensein von Krystallalkohol wahrscheinlich.

Es hat sich gezeigt, daß diese Reaktion nur bei Gegenwart von Spuren Essigsäure verläßlich eintritt. Da die Notwendigkeit von etwas Säure zur Einleitung der Reaktion sofort an die Phenylierung des Rosanilins, an den Blauprozeß, erinnerte, so wurden zur Einleitung der Reaktion bei späteren Versuchen geringe Mengen von Benzoesäure angewendet und zwar mit dem erwarteten Erfolg.

Wird das erhaltene Produkt mit 20-proz. Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt es Schwefligsäure; mit Alkali gekocht, wird Rosanilinbase zurückgebildet.

Es ist aus Wasser wiederholt umkrystallisierbar, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Bei der ersten Krystallisation aus destilliertem Wasser zeigt die Analyse eine Abnahme des Kohlenstoff- und Schwefelgehaltes, was auf einen Austausch von Krystallwasser gegen Krystallalkohol schließen läßt. Die so durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen, dunklen, prächtig metallglänzenden Krystalle sind überaus beständig.

Die Analysenresultate einmal (1.) bezw. zweimal (2.) umkrystallisierter Substanz sind folgende:

Gef. 1. C 61.0, H 6.1, S 5.9.

» 2. » 60.8, » 6.3, » 6.0.

Das von Dürschnabel und Weil<sup>1)</sup> beschriebene neutrale Sulfit des Pararosanilins, welches ähnliche Eigenschaften zeigt, verlangt als Analysenzahlen C = 69.5, H = 5.5, S = 4.9 und ist überdies ganz wasserfrei; eine Identität mit diesem neutralen Sulfit ist deshalb ausgeschlossen.

Die Substanz wird durch Einwirkung von Alkali nicht sofort zersetzt, erst längeres Kochen mit diesem Agens führt in ganz analoger Weise, wie bei den Carbthiolen, zum Pararosanilin. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren werden schweflige Säure und Fuchsin gebildet.

Näheres läßt sich über diesen Körper heute nicht sagen. Die Analysenresultate gestatten momentan nur allgemeine Schlüsse aus der Verschiebung der Zahlenwerte und sollen die Ausgangspunkte für eine spätere Aufklärung der Konstitution bilden, die ich mir vorbehalten möchte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3494 [1905].

## 6. Triphenyl-paraleukanilin aus technischem Pararosanilinblau durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff.

3 g technisches Pararosanilinblau<sup>1)</sup> (Chlorhydrat) werden mit 3 g Natriumacetat und 500 ccm 95-proz. Alkohol am Wasserbade gelöst. Man filtriert und leitet in der Kälte Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein; dann wird wieder rückfließend gekocht, worauf beim Erkalten die Krystallabscheidung erfolgt. Schmp. roh 180°; umkrystallisiert durch Lösen in wenig kaltem Aceton, Filtrieren, Versetzen mit Alkohol und Abdampfen auf dem Wasserbad; Schmelzpunkt des farblosen, reinen Produktes 182°.

0.1246 g Sbst.: 0.3912 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 85.80, H 5.99.

Gef. » 85.63, » 6.09.

Damit der vorliegende Körper wirklich als Triphenyl-pararosanilin angesprochen werden konnte, mußte er auch ein gut krystallisiertes Pikrat geben, was nun tatsächlich der Fall war.

Das Pikrat entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute als dicker Krystallbrei; da dieses hervorragende Krystallisationsvermögen bezw. die Unlöslichkeit in Benzol nach den Angaben Baeyers für Triphenyl-pararosanilin charakteristisch ist, konnte ich von einer Analyse Abstand nehmen.

Die Identifizierung des Leukokörpers als Triphenyl-paraleukanilin sowie das schön krystallisierte Pikrat, die beide in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurden, beweisen, daß das mir vorgelegene technische Pararosanilinblau vollständig ausphenyliertes Pararosanilin war.

## 7. Diphenylaminblau bei Schwefelwasserstoff-Reduktion.

Dieses wegen seiner hohen Herstellungskosten aus der Technik bereits ganz verdrängte Anilinblau wurde zu einer vergleichenden Untersuchung von mir selbst dargestellt. Der Leukokörper des Diphenylaminblaus, der auf genau die gleiche Weise wie oben in alkoholischer Lösung entsteht, scheidet sich nicht von selbst ab, sondern muß mit Wasser ausgefällt werden und entsteht in schlechter Ausbeute. Nach wiederholtem Umkrystallisieren nähert sich der Schmelzpunkt langsam dem des Triphenyl-paraleukanilins; es gelang mir, denselben bis auf 178° zu bringen. Das Pikrat bildet sich zwar schön krystallisiert, aber auch in sehr schlechter Ausbeute. Der Leukokörper bestätigt somit die Baeyersche Auffassung des Diphenylaminblaus als unreinen bezw. stark verunreinigten Triphenyl-pararosanilins.

<sup>1)</sup> Von der Firm Kalle & Co. in Biebrich a. Rhein.

8. Leukoanilinblau aus technischem gewöhnlichem Rosanilinblau durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff.

Unter obigen, genau gleichen Versuchsbedingungen läßt sich das gebildete Leukoblau hier bedeutend schwerer isolieren; es ist in Alkohol überaus leicht löslich und muß durch Eindampfen isoliert werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol schmilzt der Leukokörper bei 116°.

0.1186 g Sbst.: 0.3666 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 84.4, H 6.38.  
 Gef. » 84.3, » 6.40.

Das Pikrat ist hier nicht krystallisierbar, es fällt als zähe Masse aus.

9. Farbbase des Pararosanilinblaus mit NH<sub>4</sub>.SH.

3 g Para-Blausalz werden mit 3 g Natriumacetat in 400 ccm Alkohol als Blauacetat kochend gelöst und nach dem Erkalten in eine Porzellanschale filtriert, in der sich auf 500 ccm Wasser (destilliert) 30 ccm einer H<sub>2</sub>S-gesättigten, 20-prozentigen NH<sub>3</sub>-Lösung befinden. Unter Umrühren wird jeder einfließende Tropfen der Farbstofflösung sofort entfärbt; es erfolgt dabei die Abscheidung einer Farbbase, die nach dem sorgfältigen Waschen und tagelangem Trocknen bei etwa 85° schmilzt. Trotz größerer Überschüsse von NH<sub>4</sub>.SH hatte sich hier hauptsächlich Carbinolbase gebildet, die nur einen geringen Schwefelgehalt (Carbthiol) aufweist.

0.1391 g Sbst.: 0.4168 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O bzw. S. Ber. C 83.3 bzw. 80.9, H 5.82 bzw. 5.65.  
 Gef. » 81.7, » 6.05.

0.1410 g Sbst.: 0.0187 g BaSO<sub>4</sub> (Bombenrohr).  
 Ber. S 0.0 bzw. 5.83. Gef. S 1.81.

Die Phenylierung der Amidgruppen erschwert den Eintritt des Schwefels in das Molekül; selbst eine H<sub>2</sub>S-gesättigte NH<sub>3</sub>-Lösung läßt nur geringe Mengen Carbthiol entstehen. Während sonst überschüssiges Ammoniak die braune Imidbase fällt, vermag die Gegenwart nur einer dem Farbstoff äquimolekularen Menge Schwefelwasserstoff, als Zusatz zur Ammoniak-Lösung, die Reaktion derart zu beeinflussen, daß nun nicht mehr die chinoide, sondern vielmehr die farblose Carbinolbase ausfällt.

10. Farbbase des gewöhnlichen Rosanilinblaus mit NH<sub>4</sub>.SH.

Das Verhalten des gewöhnlichen Rosanilinblaus gegenüber überschüssigem NH<sub>4</sub>.SH und gegenüber 1 Mol. H<sub>2</sub>S-haltigem, überschüssigem NH<sub>3</sub> ist dem des Pararosanilinblaus durchaus entsprechend: in allen Fällen entsteht Carbinolbase mit geringen Beimengungen von Carbthiol.



0.1080 g Sbst.: 0.3213 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O bezw. S. Ber. C 81.5 bezw. 78.9, H 6.16 bezw. 5.96.

Gef. » 81.1, » 6.36.

0.1819 g Sbst.: 0.0235 g BaSO<sub>4</sub> (Bombenrolur).

Ber. S 0.0 bezw. 6.57. Gef. S 1.77.

Die gefundenen Analysenwerte für den Leukokörper, für die Carbinolbase, sowie auch für den Farbstoff selbst (Verbrennung und Halogenbestimmungen, sind hier nicht besonders aufgeführt) ergeben den bestimmten Schluß, daß dieses aus gewöhnlichem Rosanilin hergestellte, höchstphenylierte, technische Anilinblau, das mir das Farbwerk Krefeld freundlichst überließ, höchstens nur diphenyliert ist.

Vorliegende Untersuchungen über die Rosanilinblaufarbstoffe ergänzen die Versuchsergebnisse Baeyers<sup>1)</sup>, indem sie über die Natur der technischen Sorten Anilinblau Aufschluß geben. Es hat sich gezeigt, daß auch die Technik reines, vollständig ausphenyliertes Pararosanilinblau aus dem Pararosanilin nach dem gewöhnlichen Blauprozeß darzustellen imstande ist, sobald das Ausgangsmaterial frei von Toluidinkernen ist.

Aus der Identifizierung eines technischen Pararosanilinblaus mit dem von Baeyer auf anderem Wege dargestellten Triphenyl-pararosanilin geht hervor, daß jede Amidogruppe im Rosanilin, wenn auch vielleicht etwas schwerer als die Methoxylgruppe im Trianisylcarbinol, so dennoch gut und vollständig, durch einen Anilinrest ersetzt werden kann, vorausgesetzt, daß die zu phenylierenden Amidogruppen der Rosaniline nur Anilinresten und nicht Toluidinresten angehören; jede zur Amidogruppe *o*-ständige Methylgruppe verhindert den Herantritt des Phenylrestes.

Die Phenylierungsgrenze des gewöhnlichen Rosanilins wird durch seinen jeweiligen Gehalt an Anilinresten bestimmt. Der Phenylierungsgrad des gewöhnlichen Rosanilinblaus, d. h. jedes Anilinblaus der Technik, bewegt sich innerhalb zweier Grenzwerte, den einen derselben bildet das — nur Anilinkerne enthaltende und deshalb vollständig ausphenylierte — Pararosanilinblau, den andern das — nur Tolykerne enthaltende und deshalb vollkommen unphenylierbare — Neufuchsin.

Ich nehme auch heute wieder gerne Anlaß, der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., sowie dem Farbwerk Krefeld für die so liebenswürdige Überlassung des Materials meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

München. Chem. Laboratorium H. Weil.

Wien. Chem. Laboratorium R. Lambrecht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2870 [1904].