

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band VIII. Jahrgang 1878.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1878.

In Commission bei G. Franz.

Herr Baeyer berichtet über die in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Emil Fischer und Otto Fischer:

„Zur Kenntniss des Rosanilins.“

Nachdem die von uns früher über die Constitution des Rosanilins geäußerte Ansicht durch die vor Kurzem ¹⁾ beschriebenen Versuche sehr an Wahrscheinlichkeit verloren, schien eine eingehendere Untersuchung der Nitroderivate des Triphenylmethans und ihrer Beziehungen zum Rosanilin der geeignete Weg, um über die Natur des Letzteren weitere Aufklärung zu erhalten. Auf diese Weise ist es uns denn auch in der That gelungen, die Rosanilinfrage durch einen entscheidenden Versuch zum Abschluss zu bringen. Wenn die naheliegende Vermuthung, dass bei der Rosanilimbildung die Methangruppe des Triphenylmethans betheiligt sei, richtig war, so musste das dem Triamidotriphenylmethan (Leukanilin) entsprechende Carbinol durch wasserentziehende Mittel in Rosanilin übergeführt werden können.

Die direkte Darstellung eines derartigen Productes scheiterte nun allerdings an der Beständigkeit des Letzteren gegen conc. Salpetersäure, wovon es in der Kälte kaum angegriffen wird; mit der grössten Leichtigkeit gelingt es dagegen, das von Hemilian beschriebene Trinitrotriphenyl-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI, 612.

methau durch Oxidation in das entsprechende Carbinol überzuführen. Man löst zu dem Zwecke den reinen Nitrokörper in der 50-fachen Menge heissen Eisessigs und versetzt die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure. Durch Wasserzusatz wird das Carbinol in weissen krystallinischen Flocken ausgefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 171—172° erhalten.

Die Analyse gab die für die Formel $C_{19}H_{12}(NO_2)_3OH$ berechneten Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	47, 9 %	57,72 %
H	3, 4 „	3, 3 „
N	10,46 „	10,63 „

Bei vorsichtiger Reduktion dieses Produktes in saurer Lösung erhält man nun keineswegs das zu erwartende Amidocarbinol, sondern es bildet sich direkt ein Salz des Pararosanilins. Es gewährt einen überraschenden Anblick, wenn die kalte, sehr verdünnte Lösung des Nitrokörpers in Eisessig mit geringen Mengen Zinkstaub versetzt wird, wobei die Flüssigkeit momentan die intensive, prachtvolle Farbe der reinen Rosanilinsalze annimmt; erst bei Zusatz von überschüssigem Reduktionsmittel oder beim Erwärmen erfolgt dann Entfärbung der Lösung und Bildung von Leukanilin.

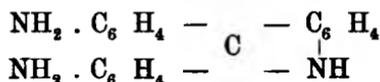
Der Versuch eignet sich in vorzüglicher Weise zu einem Vorlesungsexperiment.

Zugleich ist damit der unzweideutige Beweis geliefert, dass das Rosanilin nichts anderes ist, als Triamidotriphenylcarbinol oder ein inneres Anhydrid desselben.

Bei der Leichtigkeit, mit der diese Wasserabspaltung aus dem Carbinol in saurer Lösung erfolgt, kann es ferner kaum zweifelhaft sein, wenn man von der auch aus anderen Gründen wenig wahrscheinlichen Phenylformel absieht,

dass hier eine ähnliche intramoleculare Condensation vorliegt, wie man sie bei den Orthoderiraten des Benzols mehrfach beobachtet hat und wie sie namentlich durch die Oxindolsynthese²⁾ neuerdings von A. Baeyer auch für die Körper der Indigogruppe nachgewiesen wurde.

Das Pararosanilin würde nach dieser Ansicht die Formel



erhalten.

Das säureähnliche Verhalten, welches die Carbinolgruppe einer Amidogruppe gegenüber hier zeigt, kann nicht auffallend sein, da dasselbe bereits durch die von Hemilian beschriebenen Eigenschaften des leicht zersetzbaren Chlorids hinreichend nachgewiesen ist.

Ebenso wenig kann die Zusammensetzung des Diazorosanilins, an dessen Analysen wir früher die Triamidofornel des Rosanilins gefolgert haben, als ernster Einwand gegen die Richtigkeit obiger Formel geltend gemacht werden, da sich diese Schwierigkeit durch die nicht unwahrscheinliche Annahme beseitigen lässt, dass bei seiner Bildung Wasseraddition stattfindet und mithin eine Tridiazoverbindung des Triphenylcarbinols entsteht. In der That zeigen unsere Analysen der Golddoppelsalze alle einen Gehalt von 1 Mol. H₂O, welches wir früher als Krystallwasser betrachtet haben. Dasselbe Resultat haben neue Analysen der Diazoverbindung aus reinem Pararosanilin ergeben.

Was die Umwandlung von Rosanilin in Leucanilin betrifft, so muss dieselbe nach obiger Formel durch Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung stattfinden. Diese leichte Reducirbarkeit der oxidirten Methaugruppe haben wir gelegentlich auch bei einem anderen Versuche beobachtet,

2) Berichte der deutschen chemisch. Gesellschaft XI. 562.

welcher zur Gewinnung eines Aethyltriphenylmethaus an- gestellt wurde. Bringt man nämlich reines Triphenylme- thauchlorid in kalter, verdünnter Benzollösung mit Zink- aethyl zusammen, so erfolgt momentan lebhaft Gasent- wicklung und die Rückbildung von Triphenylmethau. Zur weiteren Stütze unserer Formel haben wir ferner das Ver- halten der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehen- den Base $C_{23} H_{26} N_2$,³⁾ welche unzweifelhaft ein Triphenyl- methauabkömmling ist, gegen Oxidationsmittel eingehender untersucht, wobei ein der Rosanilingruppe angehörender grüner Farbestoff entsteht. Unter der Voraussetzung, dass auch hier eine Condensation zwischen der Methau- und einer Amidogruppe stattfindet, musste sich die Abspaltung von Methyl aus der letzteren experimentell nachweisen lassen. Durch vorsichtig geleitete Oxidation gelang es denn auch mit Leichtigkeit, die Bildung von beträchtlichen Mengen Ameisensaldehyds bei dieser Reaction zu constatiren. Schüttelt man die kaltgehaltene, schwach schwefelsaure Lösung der Base, mit gepulvertem, krystallisirtem Braun- stein, so tritt sofort unter gleichzeitiger Bildung des grünen Farbestoffes der intensive Geruch des Ameisensaldehyds auf. Um letzteren zu indentificiren, wurde die vom Braunstein abfiltrirte Lösung mit Wasserdämpfen destillirt und aus dem Destillat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure der schön krystallisirende Formylsulfaldehyd (Smg. gef. 215°) dargestellt.

Dieser Versuch, welcher eine auffallende Unbeständig- keit einzelner Methylgruppen in den Amidoderivaten des Triphenylmethaus selbst gegen die schwächsten Oxidations- mittel beweist, scheint zugleich neues Licht auf die Ent- stehung von Rosanilinfarbestoffen aus Dimethylanilin zu werfen. Jedenfalls gewinnt dadurch die Vermuthung von

3) O. Fischer. Berichte d. deutsch. chem. Ges. X. 1624.

Graebe und Caro, ⁴⁾ dass hierbei zunächst Methylaldehyd entstehe, der durch nachfolgende Condensation die Verkettung mehrerer Methylaniline bewirke, grosse Wahrscheinlichkeit. Es wäre dann die Entstehung des Methylvioletts ein der Aurinbildung ganz analoger Prozess und es lässt sich daraus weiter mit ziemlicher Sicherheit der Schluss ziehen, dass jene Farbstoffe ebenso wie das Aurin Abkömmlinge des Triphenylmethans und nicht des Homologen $C_{20}H_{18}$ sind. Eine weitere Consequenz obiger Rosanilinformel ist die Ansicht, dass im Hydrocyanrosanilin das Cyan mit dem Methankohlenstoff in Bindung steht, da nur auf diese Weise die Bildung der von uns beschriebenen Tridiazoverbindung ⁵⁾ verständlich wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Schlussfolgerung haben wir die Untersuchung der aus dem Hydrocyanpararosanilin entstehenden Diazoverbindung, welche ein in Alkohol schwer lösliches, gut krystallisirendes Chlorid bildet, wieder aufgenommen. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich dieselbe unter Stickstoff- und Aldehydentwicklung und es entsteht neben einer in Kali ohne Farbe löslichen stickstofffreien Säure eine indifferente, stickstoffhaltige Substanz, welche vielleicht das gesuchte Cyanid des Triphenylmethans ist und mit deren Studium wir noch beschäftigt sind. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung und die darauf basirten theoretischen Schlussfolgerungen stehen, wie wir zum Schluss noch hervorheben zu müssen glauben, in vollständiger, erfreulicher Uebereinstimmung mit den Resultaten und Ansichten, zu welchen die HH. Graebe und Caro durch eine neuere Untersuchung der Rosolsäuren gelangt sind und welche sie privatim uns mitzutheilen die Güte hatten.

4) Liebigs Annalen 179. 188.

5) Berichte der deutsch. chemisch. Gesellsch. IX. 896.