

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.



Band VI. Jahrgang 1876.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1876.

~
In Commission bei G. Franz.

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

„Zur Kenntniss des Rosanilins“.

In einer unlängst in Liebig's Annalen¹⁾ erschienenen Abhandlung legen Gräbe und Caro die Details ihrer bereits auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden im Auszug publicirten Untersuchung über Rosolsäure und ihre Beziehung zum Rosanilin nieder. Auf Grund der Umwandlung des letzteren durch Einwirkung von salpetriger Säure in die als ein Oxychinon characterisirte Rosolsäure thun sie in überzeugender Weise dar, dass die bisher für das Rosanilin aufgestellten, zahlreichen Structurformeln unhaltbar sind und substituiren dafür die ihren experimentellen Resultaten angepasste Formel $C_6H_3(NH_2) \begin{Bmatrix} CH_2.C_6H_4.NH \\ CH_2.C_6H_4.NH \end{Bmatrix}$

Letztere trägt hauptsächlich dem Umstande Rücksicht, dass bei der Rosolsäurebildung aller Stickstoff des Rosanilins, ähnlich wie bei den gewöhnlichen, aromatischen Aminen eliminirt und durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt wird, wobei eine Verbindung entsteht, deren ganzes, sorgfältig studirtes Verhalten zu der Formel $C_6H_3(OH) \begin{Bmatrix} CH_2.C_6H_4O \\ CH_2.C_6H_4O \end{Bmatrix}$ führt.

Auf den ersten Anschein hat diese Auffassung viel Gewinnendes, da sie die Beziehungen zwischen Rosanilin und Rosolsäure in übersichtlicher Weise darstellt und dem

1) 179 p. 184.

Verhalten beider Körper wohl entspricht; weniger indessen genügt, sie zur Erklärung der eigentlichen Reaction, worauf sie gegründet ist, d. h. der Bildung einer Diazoverbindung und späteren Umwandlung derselben in Rosolsäure.

Es ist diese Schwierigkeit bereits von den Verfassern selbst betont; sie glaubten sich jedoch mit der Annahme begnügen zu können, dass die im Rosanilin enthaltenen Imidogruppen durch Einwirkung der salpetrigen Säure analog den gewöhnlichen Aminen in Diazoverbindungen oder in Körper, welche sich bei der Zersetzung mit Wasser diesem ähnlich verhalten, übergeführt werden können. So lange indessen diese Ansicht der experimentellen Grundlage entbehrte, mussten die daraus für die Constitution des Rosanilins gefolgerten Schlüsse ebenfalls zweifelhaft erscheinen.

Zur Entscheidung der Frage war vor Allem eine neue Untersuchung obiger Diazoverbindung selbst nothwendig. Die Kenntniss derselben beschränkte sich auf die Angaben von Caro und Wanklyn³⁾, dass zu ihrer Bildung 3 Mol. HNO_2 auf 1 Mol. Rosanilin erforderlich sind, und dass sie beim Kochen mit Wasser 6 aeq. N als Gas abgibt, woraus dieselben die den damaligen theoretischen Anschauungen entsprechende Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$ herleiteten.

Da indessen diese analytischen Resultate sich ebenso gut mit der oben erwähnten späteren Auffassung von Gräbe und Caro vereinigen liessen, so wurde letztere Formel von denselben anscheinend nicht weiter berücksichtigt und es war damit die Entstehung und Natur jener Diazoverbindung von Neuem in Frage gestellt.

Durch das Studium der Hydrazinverbindungen, deren Beziehungen zu den Diazokörpern vollständig klar gelegt sind, und durch die Beobachtung, dass die Reactionen, welche von den einfachern, aromatischen Aminen zu diesen

3) London R. Soc. Proc. 15. 210.

Basen führen, im Allgemeinen auch beim Rosanilin Gültigkeit haben, glaubten wir neue experimentelle Anhaltspunkte zur Entscheidung obiger Frage gewinnen zu können und wurden dadurch zu nachfolgender Arbeit veranlasst, deren Resultate wir mit der freundlichen Einwilligung von Herrn Caro mittheilen.

Technische Schwierigkeiten nöthigten uns allerdings bald, den Gang der Untersuchung abzuändern, da die Hydrazinbildung beim Rosanilin keineswegs so einfacher Natur ist, wie es erst den Anschein hatte und mithin von diesen Körpern ebenso wenig wie von der Rosolsäure ein directer Rückschluss auf das Rosanilin gestattet war.

Behandelt man die nach Gräbe und Caro dargestellte Diazoverbindung des Rosanilins in wässriger Lösung mit saurem schwefligsaurem Kali oder Natron, so beobachtet man zunächst ganz dieselben Erscheinungen, wie sie für das Diazobenzol von dem Einen von uns⁴⁾ angegeben werden. Die Lösung wird ohne Gasentwicklung anfangs dunkelgelb, nimmt jedoch beim gelinden Erwärmen unter Einfluss der schwefligen Säure durch weitere Reduction bald eine hellgelbe Farbe an, die hierbei jedenfalls entstehenden Sulfonsauren Salze der Diazo- resp. Hydrazinverbindung könnten ihrer Löslichkeit halber nicht von den unorganischen Beimengen getrennt werden.

Beim Ansäuern der wenig gefärbten Lösung mit conc. HCl treten dagegen abnorme Erscheinungen auf; die Flüssigkeit färbt sich Anfangs violettroth, wird beim Erwärmen tief violettblau und scheidet in der Kälte, wenn man in hinreichender Concentration und mit einem Ueberschuss von Salzsäure arbeitet, einen dicken, blauschwarzen, voluminösen Niederschlag eines salzsauren Salzes ab. Die demselben zu Grunde liegende Base ist jedoch keineswegs eine

4) Berichte der deutschen Gesell. VIII. 589.
[1876. 2. Math-phys. Cl.]

einfache Hydrazinverbindung; sie löst sich vielmehr leicht in allen kaustischen und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe, zeigt mithin das Verhalten eines Amidophenols und scheint in naher Beziehung zur Rosolsäure zu stehen; ihre Isolirung ist aus diesem Grunde noch nicht gelungen und ein genaueres Studium ihrer Salze wurde aufgeschoben, da ihre Kenntniss für die Rosanilinfrage einstweilen nicht von Bedeutung war.

Zu entscheidenderen Resultaten gelangten wir bei einer neuen Untersuchung der Diazoverbindung selbst. In dem Gold- und Platinadoppelsalze fanden sich wohl characterisirte und hinreichend beständige Derivate, deren vollständige Analysen eine genaue Feststellung der Formel gestatteten.

Das Goldsalz wurde dargestellt durch Eintragen der wässrigen Lösung des durch Abscheiden mit Alkohol und Aether mehrmals gereinigten Diazorosanilinchlorids, wie wir die Verbindung nennen wollen, in eine verdünnte, schwach saure Lösung von überschüssigem Goldchlorid, wobei es sich sofort als hellgelber, flockig krystallinischer Niederschlag abscheidet; dasselbe lässt sich unverändert mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen und hat im vacuum getrocknet die Formel: $C_{20}H_{12}N_2Cl_3 + 3AuCl_3 + H_2O$.

	Gef.		Ber.
	I	II	
Au	43	43,1	43,08
C	17,66	17,85	17,49
H	1,3	1,11	1,09
N	6,27	—	6,12
Cl	30,94		31,05
O			1,17

Dass das eine in der Verbindung enthaltene Molekül Wasser die Rolle von Krystallwasser spielt, wird wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass die hellgelbe Substanz

beim längeren Aufbewahren im vacuum oberflächlich braun wird, an feuchter Luft jedoch ihre ursprüngliche Farbe bald wieder annimmt; eine direkte Bestimmung desselben durch Wärmezufuhr war natürlich bei der Zersetzlichkeit des Körpers nicht auszuführen.

In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Goldsalz vollständige Analogie mit der entsprechenden Verbindung des Diazobenzols; beim Erhitzen verpufft es heftig, weshalb die Goldbestimmung durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure ausgeführt werden musste.

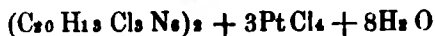
Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich vollständig; aller Stickstoff, der nach der Griess'schen Methode bestimmt wurde, entweicht in Gasform.

Gef.	Ber.
N 6 %	6,12 %.

In dem dunkel gefärbten Rückstande war keine Rosolsäure nachzuweisen; dieselbe wird offenbar in statu nasc. durch das Goldchlorid oxidirt, worauf der beträchtliche Gehalt der wässrigen Lösung an AuCl_3 deutlich genug hinweist.

Das Platindoppelsalz, welches ganz in derselben Weise wie das Goldsalz erhalten wurde, unterscheidet sich von diesem nur durch grössere Unbeständigkeit und höheren Krystallwassergehalt.

Die Analyse der mit Alkohol und Aether gewaschenen und nur kurze Zeit im vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche annähernd der Formel



entsprechen

	Gef.		Ber.
	I	II	
Pt	28,8	28,58	28,91
C	24,5	24,8	23,42
H	2,23	2,09	2,04
N	8,2		8,2
Cl	30,60	32,3	31,18
O			6,25

Beim Kochen mit Wasser wird ebenfalls aller Stickstoff in Gasform erhalten.

	Gef.	Ber.
N	8 %	8,2

Die hierbei entstehende Rosolsäure wird von dem PtCl_4 nicht weiter verändert und konnte in reichlicher Menge isolirt werden

Beim längeren Aufbewahren verliert das Salz Wasser, bräunt sich indessen unter gleichzeitiger, theilweiser Zersetzung.

In Wasser ist es leichter löslich als das Goldsalz; beim Erhitzen verpufft es ebenso wie jenes.

Von den übrigen, zahlreichen Derivaten, welche das Diazorosanilin mit den verschiedensten Agentien, mit Anilin, Diaethylamin, Ammoniak, Phenylhydrazin, Brom und BrH liefert, war keines zur weiteren Untersuchung einladend; ausserdem glaubten wir auch mit den bereits gewonnenen, analytischen Daten die Formel der Verbindung, welche m. m. der seiner Zeit von Caro und Wanklyn gegebenen entspricht, hinreichend festgestellt zu haben.

Die vollständige Analogie derselben mit dem Diazobenzol in Zusammensetzung und Reactionen, wobei nur die abnormen Erscheinungen bei der Rosolsäure- und Hydrazinbildung eine Ausnahme machen, berechtigt weiter dazu, ihr eine der modernen Anschauung über die einfachen Diazo-

körper angepasste Constitution zuzuschreiben und für das Chlorid die Formel $C_{20}H_{13}(N_2Cl)_3$ aufzustellen. Auf die Umwandlung einer derart constituirten Diazoverbindung in Rosolsäure und auf die Schlüsse, welche daraus für die Constitution des Rosanilins zu ziehen gestattet ist, werden wir später zurückkommen.

Nachdem durch die Untersuchung von Gräbe und Caro weiter bereits festgestellt und durch unsere Resultate bestätigt worden, dass dem Rosanilin ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{13}$ resp. $C_{20}H_{16}$ zu Grunde liegt, war die endgültige Lösung der Constitutionsfrage bedingt durch die Kenntniss dieser Verbindung.

Gräbe und Caro haben sich vergebens bemüht, dieselbe aus dem Diazorosanilin nach der Griess'schen Methode zu gewinnen; ihre Versuche wurden mit demselben negativen Resultate von uns wiederholt; ebenso wenig gelang es Zincke in synthetischer Weise von den beiden Dibenzylbenzolen durch Nitrirung und Amidirung zum Leucanilin zu gelangen.

Mit besserem Erfolg haben wir unsere Versuche auf das Leucanilin ausgedehnt, da es hier in der That gelang, durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol einen Kohlenwasserstoff in nicht unerheblicher Menge zu gewinnen, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften dazu berechtigten, ihn als die Muttersubstanz der Rosanilingruppe anzusprechen.

Ueber die Diazoverbindung des Leucanilins sind nur einige kurze Angaben von A. W. Hofmann⁵⁾ und von Caro und Wanklyn⁶⁾ vorhanden; ersterer erhielt bei Einwirkung von HNO_3 auf eine salpetersaure Lösung des Leucanilins eine Base, deren Platinverbindung explosiv war; letztere

5) Lond. R. Soc. Proc. XII. 2.

6) *ibid.* XV. 210.

gewannen durch Kochen der mit salpetriger Säure behandelten Lösung eines Leucanilinsalzes einen Körper, den sie wegen seines Verhaltens zu Ferricyankalium als Leucorosolsäure ansahen.

Wir haben die Diazoverbindung isolirt und genauer untersucht. Sie wird im Kleinen am Besten nach der Griess'schen Methode durch Einleiten von HNO_3 in die wässrige Lösung des salzsauren Leucanilins erhalten; die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelgrün und wird durch einen Ueberschuss von HNO_3 hellroth; durch Zusatz von Alkohol und Aether fällt die Diazoverbindung als schwach gelbe, klebrige Masse aus; im krystallisirten, für die Analyse geeigneten Zustande erhält man sie ebenso wenig, wie das Diazorosanilin. Zur Feststellung der Formel diene deshalb auch hier das Golddoppelsalz.

Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise dargestellt, wobei es zuerst in hellgelben Flocken ausfällt, die jedoch bald oberflächlich eine schmutzig grüngelbe Farbe annehmen.

Die Analyse der im vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_3 + 3\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

	Gef.	Ber.
Aw	42,96	43,01
C	17,36	17,47
H	1,38	1,24
N	6,31	6,10
Cl	30,81	31,01
O		

Bei der Zersetzung mit Wasser entweicht aller Stickstoff in Gasform; es entstehen dabei neben geringen Mengen rosolsäureartiger Körper durch Einwirkung des AuCl_3 hauptsächlich die weiteren Oxidationsproducte derselben, deren alkalische Lösung keine charakteristische Farbe besitzt.

Das Platindoppelsalz verhält sich ähnlich; nur liefert es beim Kochen mit Wasser reichliche Mengen von Rosolsäure; wobei ein Theil des PtCl_4 ebenfalls reducirt wird.

Das Diazoleucanilinchlorid selbst löst sich leicht im Wasser mit grünblauer Farbe, welche beim Verdünnen in rein Blau übergeht; ob diese Färbung, welche einen charakteristischen Unterschied von dem Diazorosanilin bildet, der Verbindung eigenthümlich ist, oder durch eine theilweise Zersetzung veranlasst wird, muss dahin gestellt bleiben.

Beim Kochen mit Wasser wird die reine Verbindung leicht zersetzt, wobei ein reichlicher, voluminöser Niederschlag von schmutzigen, nicht krystallisirenden Producten entsteht, welche zum grössten Theil in Alkalien unlöslich sind und unter denen wir keine Leucorosolsäure haben auffinden können.

Zur Darstellung des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs eignet sich die einmal abgeschiedene Diazoverbindung nicht mehr; wegen ihrer Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol setzt sie sich beim Erwärmen damit an den Gefässwänden fest und verharzt hier zum grössten Theil, während unter starker Aldehydentwicklung nur geringe Mengen öliger Producte in den Alkohol übergehen.

Mit Erfolg brachten wir dagegen eine kürzlich von Liebermann und Scheiding⁷⁾ für die Umwandlung des

7) Berichte d. d. chem. Gesell. VII. 1108.

Die Methode hat vor den gewöhnlichen manche Vorzüge: einmal umgeht sie die häufig sehr lästige Isolirung der schwefelsauren Diazoverbindungen, ferner sind letztere in conc. Schwefelsäure beständiger, als in wässriger Lösung, so dass ihre Darstellung in dieser Weise weniger Vorsicht erheischt, und endlich scheint die Schwefelsäure noch eine nicht unwesentliche Rolle bei dem Zersetzungsprocess selbst als wasserentziehendes Mittel zu spielen; ein mehr oder weniger grosser Verlust an Kohlenwasserstoff wird allerdings durch Bildung von Sulfosäuren leicht veranlasst.

Bromnitronaphtylamin in Bromnitronaphtalin angegebene Methode mit einigen Abänderungen hier in Anwendung; dieselbe beruht darauf, die Lösung der Aminbasen in conc. H_2SO_4 mit HNO_3 zu behandeln und die so entstehenden Diazoverbindungen unter Ausschluss von Wasser direct mit Alkohol zu zersetzen. Das bei einer Operation im grösseren Massstabe von uns eingeschlagenem Verfahren ist folgendes.

400 gr. Rosanilin oder die entsprechende Menge Fuchsin wurden zur Ueberführung in Leucanilin in 2000 gr. Wasser und 800 gr. conc. Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange Zinkstaub eingetragen, bis die Farbe von rothbraun durch gelbbraun in hellgelb übergegangen war; die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure gefällt, das co-irte und abgepresste Salz in heissem Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure abgeschieden.

Durch 1—2malige Wiederholung dieser Operation entfernt man alles Zink und den grössten Theil der schmutzigen Nebenproducte.

Die durch Zersetzen des Hydrochlorats mit Ammoniak gewonnene, fast rein weisse Base, deren Menge über 300 gr. betrug, wurde weiter in 1500 gr. H_2SO_4 gelöst und diese Lösung in Portionen von je 40 gr. unter Zugabe von etwa 5 gr. Wasser mit salpetriger Säure behandelt, bis der Geruch desselben auch beim starken Umschütteln nicht mehr verschwand. Nachdem der Ueberschuss der salpetrigen Säure zweckmässig durch einen kräftigen Luftstrom verdrängt

Zur Darstellung der schwefelsauren Diazoverbindungen selbst eignet sich die Methode ebenfalls vorzüglich; man hat die Lösung der Aminbasen in der 4—5 Gew. Menge conc. Schwefelsäure mit HNO_3 zu behandeln und die Flüssigkeit vorsichtig in gut gekühlten Alkohol einzutragen; auf Zusatz von Aether krystallisiren die Diazoverbindungen beim Anilin, Ortho- und Paratolnidin nach kleineren Versuchen sofort in reichlicher Menge und ganz reinem Zustande aus.

ist, wird die rothe Lösung in 250 gr. siedenden Alkohols in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln eingetragen; jeder einfallende Tropfen der schwefelsauren Lösung bewirkt eine momentane Blaufärbung des Alkohols, von der Diazoverbindung herrührend, welche indessen ebenso rasch unter starker Aldehyd- und Stickgasentwicklung zerfällt; die sich dunkelroth färbende, alkoholische Lösung darf bei richtig geleiteter Operation keine festen Substanzen abscheiden und nach dem Uebersättigen mit Natron nur wenig gefärbt erscheinen.

Die vereinigten Flüssigkeitsmengen wurden weiter zur Abstumpfung der Schwefelsäure mit conc. Kalilauge versetzt, von dem ausgeschiedenen K_2SO_4 abfiltrirt und der Alkohol so weit verdampft, bis sich im Destillationsgefäss ölige Substanzen in reichlicher Menge abgeschieden. Die rückständige Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und mit Aether extrahirt, beim Verdampfen des letzteren blieb ein öliger Rückstand, der durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von Sulfosäuren und phenolartiger Körper befreit und von Neuem mit Aether aufgenommen wurde. Nach Entfernung des Aethers konnte der dunkelbraune Rückstand gleich der Destillation unterworfen werden; geringe Mengen Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffe gingen unter 360° über; bei Weitem der grösste Theil siedete oberhalb der Thermometergrenze und lieferte 85 gr. Destillat; in der Retorte blieb ein geringer, verkohlender Rückstand.

Nach der Entwässerung mit Natrium und zweiter Rectification erhielten wir 55 gr. eines hellgelben, schweren Oeles von schwach blauer Fluorescenz, das selbst in einer Kältemischung nur zu einer salbenartigen Masse erstarrte und erst beim längeren Stehen geringe Mengen kleiner, körniger Krystalle absetzte.

Besser gelingt die theilweise Isolirung des festen

Productes durch Umkrystallisirung aus Methylalcohol; aus der heissen, nicht zu concentrirten Lösung des Rohproductes in Holzgeist scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen eines schwach gelb gefärbten Oeles ab, welches nach einiger Zeit erstarrte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren zuletzt in ganz farblosen, harten Prismen erhalten wird. Aus 25 gr. Rohproduct wurden so allerdings nur 8 gr. reinen Kohlenwasserstoffs gewonnen; berücksichtigt man übrigens dass die Krystallisationsfähigkeit selbst des ganz reinen Productes eine sehr geringe ist, dass die nicht erstarrenden Nebenproducte fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, so werden die Verluste begreiflich und es gleichzeitig wahrscheinlich, dass der grösste Theil des öligen Rückstandes ebenfalls noch aus dem festen Kohlenwasserstoff besteht.

Die Analyse der Substanz ergab Werthe, welche der Formel $C_{20}H_{18}$ entsprechen.

	Gef.	Ber.
C	92,7 %	93 %
H	7,05	7 %

Der Körper ist in Aether, Ligroïn, Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Holzgeist schwer löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt bei 58° ; mit Brom oder Salpetersäure behandelt, liefert er feste, schlecht krystallisirende Derivate; durch Oxidation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure wird er in ein Keton vom Schmelzp. $148-149^{\circ}$ übergeführt, welches aus Ligroïn in farblosen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Blättchen krystallisirt und nach der Analyse die Formel $C_{20}H_{18}O$ hat.

Schmelzpunkt, Zusammensetzung des Ketons, und theilweise die übrigen, physicalischen Eigenschaften unterscheiden den Körper wesentlich von den einzigen bisher bekannten Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{20}H_{18}$, den beiden von

Zincke⁸⁾ entdeckten Dibenzylbenzolen, so weit dieselben uns aus den bisherigen Publicationen wenigstens bekannt sind.

Was die Beziehungen desselben zum Leucanilin betrifft, so ist es uns allerdings bisher noch nicht gelungen, dieselben in umgekehrter Weise, durch Synthese des letzteren weiter zu bestätigen und es könnte diess vielleicht, mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute, welche nur 20% der theoretischen beträgt, und die Art der Darstellung Veranlassung geben zu zweifeln an der Abhängigkeit beider Körper von einander und zu der Vermuthung, dass die Entstehung des Kohlenwasserstoffs Folge einer secundären Reaction sei, etwa in der Weise, dass das Leucanilin selbst bei dem Verfahren in seine Componenten zerfiele und aus den hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffen durch Aldehyd-Condensation nach Art der Baeyer'schen Synthesen höher siedende Producte entstanden wären; wir haben es desshalb nicht für überflüssig gehalten, als Controlversuch, ob eine derartige Reaction unter den gegebenen Bedingungen überhaupt eintreten kann, entsprechende Mengen Anilin- und Ortho- oder Paratoluidin genau in derselben Weise zu behandeln, konnten indessen auch nicht die geringste Spur eines über 360° siedenden Productes constatiren.

Die schlechte Ausbeute an obigem Kohlenwasserstoff scheint vielmehr der Bildung von Sulfosäuren und phenolartigen Körpern und allerdings zum geringeren Theil auch einem theilweisen Zerfall des Leucanilin in einfachere Verbindungen zuzuschreiben zu sein und wir halten uns desshalb einstweilen für berechtigt, die Verbindung als den der Leucanilin- resp. Rosanilingruppe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff anzusehen, werden jedoch nicht ermangeln, diese Ansicht weiter auf experimentellem Wege zu prüfen.

Bezüglich der Constitution des Kohlenwasserstoffs, deren

8) Berichte der deutschen chem. Ges. VI. 119 u. IX. 31.

Kenntniss wir als entscheidend für die Rosanilinfrage halten, haben unsere Versuche bisher noch zu keinem endgültigen Resultate geführt. Nach den von Gräbe und Caro l. c. entwickelten Betrachtungen stand zu erwarten, dass derselbe die Formel eines Dibenzylbenzols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} -\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ -\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ habe, und es wäre immerhin möglich, dass derselbe, weil verschieden von den Zincke'schen Kohlenwasserstoffen, das fehlende dritte Isomere derselben ist; wir glauben uns jedoch zur Aufstellung einer derartigen Formel nicht berechtigt, bevor es uns gelungen ist, durch Oxidation ein Keton mit 2 O-atomen zu erhalten.

Aus demselben Grunde stehen wir einstweilen von einer eingehenden Discussion der Constitution des Rosanilins und Leucanilins ab und beschränken uns darauf, im Anschluss an obige Resultate auf die Beziehungen der beiden letzten Körper zu einander in einer von der Gräbe-Caro'schen Ansicht verschiedenen Weise aufmerksam zu machen.

Für das Leucanilin geht aus der Ueberführung in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$, aus seiner Tribasicität und seinen sonstigen Reactionen zur Genüge hervor, dass es ein Triamin von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}(\text{NH}_2)_3$ ist. Das Rosanilin enthält 2 H-atome weniger; diese Differenz beruht entweder auf einer Verschiedenheit der stickstoffhaltigen Gruppen oder des Kohlenwasserstoffrestes, mit anderen Worten, das Rosanilin ist ein Abkömmling des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ oder $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$.

Erstere Ansicht wird auf Grund der Rosolsäurebildung von Gräbe und Caro vertreten; nachdem es jedoch durch obige Versuche festgestellt ist, dass das Zwischenproduct dieser Reaction, das Diazorosanilinchlorid folgende Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{13}(\text{N}_2\text{Cl})_3$ hat, mithin sich von einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ ableitet, verliert jenes Argument seine Stütze und es wird in gleichem Masse für das Rosanilin wahr-

scheinlicher, dass es ebenfalls als ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs d. h. als ein Triamin von der Formel $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$ aufzufassen ist.

Einen direkten Beweis für die Richtigkeit dieser Formel beizubringen, gelang uns durch die Untersuchung der von H. Müller entdeckten, eigenthümlichen Verbindung des Rosanilins mit Cyanwasserstoffsäure, des Hydrocyanrosanilins, welches in Entstehung und Reactionen vollständige Analogie mit dem Leucanilin zeigt.

Nach der Gräbe-Caro'schen Ansicht muss die Bildung dieses Körpers durch Anlagerung der Elemente der Blausäure an die Imidogruppen des Rosanilins, nach letzterer Formel durch Anlagerung an den Kohlenwasserstoffrest stattfinden; in einem Falle enthält die Verbindung zwei Amido- und eine mit Cyan verbundene Imidogruppe; im anderen hat sie wie das Rosanilin selbst drei Amidogruppen; die Untersuchung der von der Base sich ableitenden Diazoverbindung hat zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden.

Dieselbe wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure Lösung der Base erhalten; durch mehrmaliges Abscheiden mit Alkohol und Aether gereinigt, bildet das Chlorid ein weisses, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver.

Seine Zusammensetzung wurde durch Analyse des in der früher beschriebenen Weise dargestellten Goldsalzes ermittelt.

Die für letzteres gefundenen Werthe entsprechen der Formel $C_{20}H_{14}(CN)(N_2Cl)_3 + 3AuCl_3$.

	Gef.		Ber.
	I	II	
Aw	42,55	42,7	42,79
C	19,1	18,7	18,25
H	1,46	1,36	1,01
N	7,33		7,1
Cl	30,44		30,85

Bei der Zersetzung mit Wasser werden sechs Atome Stickstoff in Gasform ausgeschieden.

Gef.	Ber.
N 6	6,08

Die Verbindung enthält mithin drei Diazogruppen; für das Hydrocyanrosanilin ergibt sich daraus mit Bestimmtheit, dass es drei Amidogruppen hat, das Cyan an Kohlenstoff gebunden enthält und aus dem Rosanilin durch Anlagerung von Blausäure an den ungesättigten Kohlenwasserstoffrest entsteht; für letzteres endlich kann damit das Vorhandensein von drei Amidogruppen und die Richtigkeit der Formel $C_{10}H_{12}(NH_2)_3$ soweit es möglich, als bewiesen angesehen werden.

Die Einwürfe, welche nach dem vorliegenden experimentellen Material gegen diese Auffassung noch geltend gemacht werden könnten, beschränken sich im Wesentlichen auf folgende zwei Punkte:

- 1) Die Bildung eines Körpers von der durch Gräbe und Caro aufgestellte Formel der Rosolsäure.
- 2) Die Resultate der Arbeiten von A. W. Hofmann über die methyilirten Rosaniline, aus welchen gefolgert wird, dass nur drei H-atome im Rosanilin durch Alkoholradicale vertretbar sind.

Der erste Einwurf ist nach unseren Versuchen, wie bereits oben betont, nicht sowohl gegen die Formel des Rosanilins, als vielmehr die der Diazoverbindung gerichtet; da letztere indessen nach den analytischen Resultaten und nach der modernen Anschauung über die Diazokörper kaum anders constituirt sein kann, so sind wir allerdings genöthigt, bei der Umwandlung in die Rosolsäure, wenn deren Chinon-Natur für bewiesen gilt, einen complicirteren

Verlauf der Reaction anzunehmen, in der Weise, dass die Entstehung der Chinongruppe durch Wanderung der H-atome von den Hydroxylen nach dem ungesättigten Kohlenwasserstoffreste veranlasst wird.

Was den zweiten Punkt, die Methyl-Derivate des Rosanilins, betrifft, aus deren Studium A. W. Hofmann den Schluss zieht, es seien in letzteren nur drei H-atome durch Alkoholradicale vertretbar, so ist bereits von Gräbe und Caro zur Motivirung ihrer Formel darauf aufmerksam gemacht, dass aus diesen Versuchen ebenso gut die Existenz eines tetramethylirten Rosanilins gefolgert werden kann.

Wir sind nicht in der Lage, in ähnlicher Weise eine Formel mit drei Amidgruppen herleiten zu können, glauben jedoch dem hieraus erwachsenden Einwurf in anderer Weise entgegentreten zu können, durch die Behauptung dass die Bildung von Ammoniumverbindungen bei complicirteren Aminen die bereits erfolgte Ersetzung aller H-atome durch Alkoholradicale keineswegs hinreichend beweist.

Unsere Ansicht stützt sich auf die von dem Einen von uns⁹⁾ bei dem Studium der Aethylderivate des Phenylhydrazins gefundene Thatsache, dass hier bereits Ammoniumbildung eintritt, wenn von den drei H-atomen der Hydrazin-Gruppe nur eins durch Aethyl vertreten wird. Dass ähnliche Verhältnisse bei einem Amin von der complicirten Zusammensetzung des Rosanilins eintreten sollen, hat wenig Befremdendes.

9) Aus dem Reactionsproduct der Einwirkung von C_6H_5Br auf Phenylhydrazin wurde ein Körper von der Formel $C_6H_5.N_2H_2.C_6H_5.C_6H_5Br$ in erheblicher Menge isolirt, der als Ammoniumverbindung characterisirt ist.

Die Details der Untersuchung sollen demnächst mitgetheilt werden.
E. Fischer.

Jedenfalls können hiernach die letzt besprochenen Punkte für die Beurtheilung der Rosanilinfrage keineswegs die Bedeutung haben, wie die aus der Untersuchung der Diazoverbindungen erhaltenen Resultate und wir halten desshalb mit Zusammenfassung aller Für- und Gegengründe die Formel des Rosanilins $C_{20}H_{13}.(NH_2)_3$ für den vollkommensten Ausdruck der bekannten Thatfachen.
