

Ueber Rosolsäure;

von C. Graebe und H. Caro.

(Eingelaufen den 28. September 1875.)

Um neues experimentelles Material zur Aufklärung der Constitution des Rosanilins zu gewinnen, haben wir das Verhalten dieser Base gegen salpetrige Säure einer erneuerten Untersuchung unterworfen. Wanklyn und dem Einen *) von uns ist es zuerst gelungen, mit Hülfe der Ueberführung des Rosanilins in eine Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit Wasser eine stickstofffreie Säure zu erhalten, für welche die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ aufgestellt wurde. Mit dem von Schmitt und Kolbe aus dem Phenol durch Erhitzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltenen Farbstoff schien dieselbe identisch zu sein. Fresenius **), der diese Verbindungen später studirte, gelangte dagegen für die erstere zu der Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{10}$, und sprach sich für Verschiedenheit der aus Phenol und Rosanilin stammenden Säuren aus.

Eine neue Untersuchung, welche in erster Linie die Zusammensetzung des Rosanilinderivats sicher festzustellen bezweckte, war aber besonders deshalb nothwendig geworden, weil Dale und Schorlemmer ***) aus dem Farbstoff von Schmitt und Kolbe den von ihnen Aurin genannten Körper isolirt hatten, welcher grofse Aehnlichkeit mit Rosolsäure besitzt, aber der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist.

*) Caro und Wanklyn, Lond. R. Soc. Proc. **15**, 210 und Journal für praktische Chemie **100**, 49.

) Journal für praktische Chemie **113, 184.

***) Diese Annalen **166**, 279.

Wie wir schon vor zwei Jahren auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung mittheilten *), haben unsere Analysen unzweifelhaft die Richtigkeit der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ ergeben. Auffallend blieb die große Uebereinstimmung in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten mit dem um zwei Atome wasserstoffärmeren Aurin. Im Einverständniss mit Dale und Schorlemmer haben wir daher in der letzten Zeit das Studium der aus Phenol herstammenden Farbstoffe aufgenommen. Es gelang uns, wenn auch sehr viel schwieriger, wie wir nach der Abhandlung der genannten Chemiker erwarteten, ein Aurin, welches genau der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ entsprach, zu isoliren. Ausserdem erhielten wir häufig eine eben so gut krystallisirende, aber mehr Sauerstoff enthaltende Verbindung, deren Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_7$ ist. Drittens entstanden immer als Hauptproducte sauerstoffreichere Substanzen, welche dem Corallin von Fresenius annähernd entsprechen.

Eine Verbindung, die in Bezug auf Zusammensetzung mit der Rosolsäure aus Rosanilin völlig übereinstimmt, konnten wir bisher weder aus dem käuflichen noch dem selbst dargestellten Reactionsproduct von Oxalsäure, Schwefelsäure und Phenol isoliren. Da Dale und Schorlemmer den Namen Aurin, Fresenius die Bezeichnung Corallin für die von ihnen beschriebenen Verbindungen gewählt haben, so schlagen wir, wie schon früher, vor, den Namen Rosolsäure ausschliesslich für die bisher nur aus dem Rosanilin erhaltene Säure $C_{20}H_{16}O_3$ zu benutzen.

Erst nachdem es gelungen sein wird, diese verschiedenen Farbstoffe genau zu charakterisiren, wird sich auch entscheiden lassen, mit welchen die ursprünglich von Bunge und später von anderen Forschern als Rosolsäure beschriebenen Derivate

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 1390.

identisch sind. Dasselbe gilt von der Rosolsäure, welche der Eine *) von uns aus Phenol, sowie aus Phenol und Cresol erhalten hat. Einen genaueren Vergleich und eine Zusammenstellung der charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der jedenfalls in sehr naher Beziehung zu einander stehenden Verbindungen verschieben wir, bis die äußerst schwierige und langwierige Untersuchung und Trennung der aus dem Phenol stammenden Säuren vollständiger durchgeführt ist. Wir beschränken uns daher in dieser Abhandlung auf die Rosolsäure und werden nur mit Berücksichtigung dieser und des Rosanilins die Frage besprechen, in wie weit sich Schlüsse auf die Constitution derselben aus den bisherigen Resultaten ziehen lassen.

Wie unten nachgewiesen werden wird, nimmt die Rosolsäure leicht zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine Verbindung, welche zweifellos als eine Trioxyverbindung zu betrachten ist. Es lassen sich in derselben leicht drei Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen, während die Rosolsäure statt glatt ein acetyliertes Derivat zu liefern, zu einer complicirteren Reaction Veranlassung giebt. Berücksichtigt man ferner, daß die Rosolsäure gefärbt und die Hydrosolsäure farblos ist, so erscheint es wohl wahrscheinlich, daß die Rosolsäure nicht gleichfalls eine Trioxyverbindung sein kann, sondern daß man sie wohl richtiger mit den Chinonsäuren, den hydroxylierten Anthrachinonen oder den Phaleinen zu vergleichen hat. Aus der Thatsache, daß die Hydrosolsäure den Charakter einer Trioxyverbindung besitzt, folgt ferner, daß in derselben die Sauerstoffatome nicht die Bindung der Kohlenstoffatome im Molecul vermitteln können, sondern daß sie sich von einem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{18}$, herleitet. Es würden sich hiernach Rosolsäure und Hydro-

*) Caro, Phil. Mag. [4] 32, 126; Zeitschrift für Chemie 1866, 563.

rosolsäure mit der Naphtalinsäure (Oxynaphtochinon) und dem Trioxynaphtalin oder dem Phtalein und Phtalin des Phenols vergleichen lassen :

$C_{10}H_6O_2 \cdot OH$	$C_{10}H_6(OH)_3$
Naphtalinsäure ;	Hydronaphtalinsäure ;
$C_{20}H_{14}O_3(OH)_2$	$C_{20}H_{12}(OH)_4$
Phtalein des Phenols ;	Phtalin des Phenols ;
$C_{20}H_{18}O_3 \cdot OH$	$C_{20}H_{18}(OH)_3$
Rosolsäure ;	Hydrosolsäure.

Nimmt man obige Formeln als wahrscheinlich an, so führt dieß zu der Ansicht, daß auch im Rosanilin nicht die Stickstoffatome es sind, welche die Bindung bewirken. Die von Hofmann, Wanklyn *), Kekulé **), Baumbauer ***)) und Liebermann †) aufgestellten Formeln lassen dagegen alle die Stickstoffatome den Zusammenhang der drei vom Toluidin und Anilin sich herleitenden Gruppen vermitteln, während die folgenden, von uns in Wiesbaden dem Vortrag zu Grunde gelegten Formeln obiger Ansicht entsprechen :

$C_6H_3(H_2N)\left\{\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \\ CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \end{array}\right\}$	$C_6H_3(H_2N)\left\{\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \\ CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \end{array}\right\}$
Rosanilin ;	Leucanilin ;
$C_6H_3(OH)\left\{\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4O \\ CH_2 \cdot C_6H_4O \end{array}\right\}$	$C_6H_3(OH)\left\{\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}\right\}$
Rosolsäure ;	Leucorosolsäure.

Diese Formeln tragen erstens der Folgerung, daß die Leucorosolsäure aber nicht die Rosolsäure eine Trioxyverbindung ist, Rechnung.

Sie lassen ferner die Bildung des Rosanilins aus Anilin

*) Chem. News 14, 37.

**) Lehrbuch 2, 672.

***)) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 547.

†) Dasselbat 5, 146.

und Toluidin, sowie aus Anilin und Xylidin *) in einfacher Weise erklären. Es findet gleichzeitig eine synthetische Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome statt, wie bei den von Zincke aufgefundenen Bildungsweisen von Diphenylmethan u. s. w. und Oxydation zweier Amidogruppen zu Imidogruppen. Dafs Anilin und Amidoäthylbenzol kein Rosanilin **) liefern, steht mit obiger Anschauung gleichfalls in Uebereinstimmung.

In Betreff der Bildung des methyilirten Rosanilinderivats aus Dimethylanilin führt unsere Formel freilich zu einer complicirteren Reaction und nöthigt zur Annahme, dafs zwei Methylgruppen sich vom Stickstoff lösen und die Bindung der Benzolkerne vermitteln. Vielleicht treten dieselben durch Einwirkung des Oxydationsmittels in Form von Methylaldehyd aus, der sofort analog den Baeyer'schen Synthesen die Condensation bewirkt. Hierfür spricht die niedere Temperatur, bei der die Reaction verläuft.

Auch die Zusammensetzung des Anilinvioletts selbst spricht nicht gegen unsere Formel. Hofmann schliesst aus seinen Versuchen, dafs im Rosanilin nur drei Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzbar sind; doch scheint uns diese Ansicht nicht hinreichend bewiesen zu sein.

Es läfst sich aus der Zusammensetzung der von Hofmann und Girard bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenen Verbindungen, sowie der Oxydationsproducte des Dimethylanilins eben so gut die Folgerung herleiten, dafs vier Atome Wasserstoff im Rosanilin ersetzbar sind. Hofmann und Girard ***) haben genauer drei methyilirte Rosaniline untersucht und folgende Formeln aufgestellt :

*) Hofmann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 68.

**) Hofmann und Martius, daselbst 9, 411.

***), Daselbst 9, 440.

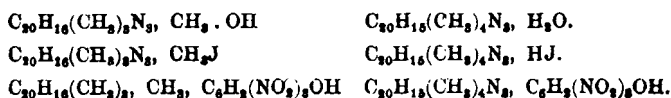
- I. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, CH_3J .
 II. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $2 CH_3J$.
 III. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $3 CH_3J$.

Es lassen sich dieselben auch auf ein tetramethylirtes Rosanilin zurückführen :

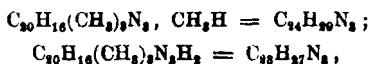
- I. $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3$, HJ .
 II. $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3$, $\frac{HJ}{CH_3J}$
 III. $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3$, $2 \frac{HJ}{CH_3J}$.

Bei dem Studium der violetten Farbstoffe aus Dimethylanilin erhielt Hofmann *) eine Reihe von Verbindungen, von denen keine weniger wie vier Methylgruppen enthält. Wir stellen die Formeln derselben mit jenen zusammen, welche sich ergeben, wenn man sie als Derivate eines Tetramethylrosanilins auffasst.

Hofmann :



Besonders zu Gunsten der letzteren Auffassung läßt sich die Zusammensetzung der aus der tetramethylirten Base entstehenden Leucoverbindung anführen. Hofmann stellt folgende beide Formeln auf :



von denen die erstere den Analysen am Besten entspricht. Nach der von uns ausgesprochenen Vermuthung würde sie durch directe Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu tetramethylirtem Rosanilin entstanden sein und ihr die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3, H_2 = C_{24}H_{20}N_3$ zukommen. Hiermit stimmt auch die Analyse der Platinverbindung, $2(C_{24}H_{20}N_3, 3HCl), 3PtCl_4$, überein.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 352.

Ganz entsprechend kann man die durch gleichzeitige Einwirkung von Jodmethyl und Benzylchlorid auf Rosanilin entstehende Verbindung *) als Jodhydrat des Tribenzylmethylrosanilins, $C_{70}H_{15}(C_7H_7)_3CH_2N_3$, HJ, ansehen.

Aus dem bisher bekannten experimentellen Material läßt sich daher eben so gut, wenn nicht besser, die Ansicht herleiten, daß im Rosanilin vier Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden sind.

Die Hauptschwierigkeit in Bezug auf die Wahl der Formel für Rosanilin betrifft die Bildung einer Diazoverbindung. Die ausschließliche Berücksichtigung dieser Reaction würde die Annahme von drei Amidogruppen wahrscheinlich machen. Doch führt dies dazu, auch in der Rosolsäure drei Hydroxylgruppen anzunehmen, was nach dem Charakter derselben nicht wohl wahrscheinlich ist. Da nun in den Biamidoverbindungen jedes Stickstoffatom nur mit einer Valenz mit Kohlenstoff verbunden ist, so ist die Bildung von Diazoverbindungen oder von Körpern, die sich in Bezug auf Austausch von Stickstoff gegen Sauerstoff ebenso verhalten, recht gut denkbar.

Auffallend bleibt, daß Rosolsäure wie Rosanilin verhältnismäßig leicht vollständig zerfallen und Anilin oder Phenol liefern, und es bisher nicht gelungen ist, den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu erhalten. Aus Rosolsäure entsteht er nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub, indem wesentlich nur Benzol auftritt und ebensowenig ist er aus der Diazoverbindung des Rosanilins durch Alkohol darzustellen.

Nach Allem halten wir aber unsere obigen aufgelösten Formeln für Rosanilin und Rosolsäure für den besten Ausdruck der bekannten Thatsachen. Doch wird es noch wei-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 268.

terer experimenteller Untersuchungen bedürfen, um dieselben als hinreichend bewiesen ansehen zu können.

Darstellung der Rosolsäure.

Zur Gewinnung kleiner Mengen von Rosolsäure eignet sich die Griefs'sche Methode der Ueberführung aromatischer Amidverbindungen in ihre entsprechenden Phenole. Reines Rosanilin wird in einem Ueberschuß mäßig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und in die braungelbe Lösung unter guter Abkühlung ein Strom salpetriger Säure eingeleitet, bis der Geruch derselben auch nach heftigem Umschütteln nicht mehr verschwindet. In diesem Fall ist in der jetzt hellgelb gewordenen Lösung kein Rosanilin mehr nachzuweisen.

Zusatz von Alkohol und Aether scheidet die entstandene Diazoverbindung in Form von bräunlichgelben Oeltropfen aus, die sich bald auf dem Boden des Gefäßes zu einer zähflüssigen Schicht ansammeln, welche nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol und Aether Neigung zum Erstarren zeigt. Bei käuflichem Rosanilin besitzt die Diazoverbindung in Folge der Beimengungen eine dunkelbraune Farbe.

Die so gereinigte Diazoverbindung wird dann in vielem Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade bei langsam steigender Temperatur erwärmt, bis die bald auftretende Stickgasentwicklung beendigt ist. Aus der tief roth gewordenen Flüssigkeit scheidet sich die Rosolsäure in kleinen rothbraunen, lebhaft glänzenden Prismen und Nadeln von metallisch-grünem Flächenschimmer und in nahezu reinem Zustande aus. Zur fernerer Reinigung werden die Krystalle mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Mit derartigen Präparaten sind die Analysen 1, 2 und 3 gemacht.

Zur Darstellung größerer Mengen von Rosolsäure empfiehlt sich indessen diese Methode wegen der beträchtlichen, zur Verwendung kommenden Mengen von Alkohol

und Aether nicht. Wir haben uns daher bemüht, eine Darstellungsweise für die Rosolsäure zu ermitteln, welche größere Mengen derselben aus käuflichen Rosanilinsalzen mit Umgehung der Reindarstellung der Diazoverbindung zu erzeugen gestattet. Die Schwierigkeit, welcher man hierbei begegnet, beruht darin, daß bei dem Zerlegen der unreinen Diazoverbindung die entstehende Rosolsäure mit größter Leichtigkeit in Nitroverbindungen übergeführt wird, welche sich nur schwer und unvollständig entfernen lassen. Vogel (die Anilinfarben I, 100), welcher zuerst die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Rosanilin beobachtete, bezeichnete mit dem Namen „Zinalin“ eine stickstoffhaltige Substanz, welche unzweifelhaft derartig entstandene Nitrosäuren enthielt und zwar seinen Analysen nach als Hauptproduct Binitrorosolsäure. Aus der Beschreibung der von Fresenius aus Rosanilin dargestellten Rosolsäure geht gleichfalls hervor, daß diese in ähnlicher Weise verunreinigt war.

Nach vielen Versuchen blieben wir bei folgender Darstellungsweise der Rosolsäure stehen. Dieselbe beruht einerseits darauf, *sehr verdünnte* Rosanilinlösungen mit *Vermeidung* eines jeden *Ueberschusses* von salpetriger Säure zu diazotiren, andererseits auf der Beobachtung, daß nur die Rosolsäure und nicht deren Verunreinigungen sich mit schwefligsauren Alkalien zu löslichen und ungefärbten Verbindungen vereinigen. Wir verfahren in folgender Weise: 500 Grm. Rosanilin (oder die entsprechende Menge eines Rosanilinsalzes) wird in einem Gemenge von 1500 CC. concentrirter Salzsäure und 1500 CC. Wasser gelöst und die entstandene braungelbe Lösung nach dem Filtriren mit ungefähr 150 Liter kaltem Wasser verdünnt. Unter stetem Umrühren wird sodann langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali hinzugesetzt, bis das Rosanilin nahezu aber nicht völlig verschwunden ist. Um dieß zu constatiren, wird von Zeit

zu Zeit eine Probe des Gemenges auf Filtrirpapier gebracht und die äußerste Zone des sich ausbreitenden Tropfens beobachtet. So lange noch Rosanilin vorhanden, tritt eine rothe Umrandung auf; man fährt mit dem Zusatz der salpetrigen Säure fort, bis diese Reaction nur noch sehr schwach, aber immerhin deutlich auftritt. Dann wird die Flüssigkeit allmählig zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der bald eintretenden stürmischen Stickgasentwicklung schnell filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann eine ziemlich reine Rosolsäure in prächtig glänzenden, braungrünen Krystallen aus.

Zur Reinigung werden dieselben in Aetznatron gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Bald entfärbt sich die intensiv rothe Farbstofflösung, die Verunreinigungen scheiden sich als dunkelbraunrothe Flocken aus, und aus dem nahezu farblosen Filtrate läßt sich durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustand großer Reinheit abscheiden. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erzielt man völlig farblose Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron und Rosolsäure. Immer sehr hartnäckig anhaftende Beimengung anorganischer Salze beseitigt man schliesslich am Besten durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit heissem Wasser. Mit einer auf diese Weise gereinigten Rosolsäure sind die Analysen 6 bis 10 ausgeführt. Zwei Proben, welche noch etwas Asche hinterliessen, gaben die unter 8 und 9 angegebenen Zahlen, welche wir mit anführen, da sie in Bezug auf den Wasserstoffgehalt gleichfalls beweisend sind. Die Substanz wurde immer zuerst bei 100° und dann bei 180 bis 200° getrocknet, es trat bei diesem stärkeren Erhitzen nie ein bemerkenswerther Verlust ein.

- | | | | | | | | |
|----|-------------|-------|--------|-----------------|-----|--------|-------------------|
| 1. | 0,2261 Grm. | gaben | 0,6583 | CO ₂ | und | 0,1092 | H ₂ O. |
| 2. | 0,2392 | " | " | 0,6882 | " | " | 0,1150 " |
| 3. | 0,2087 | " | " | 0,6095 | " | " | 0,1086 " |

4.	0,2280	Grm. gaben	0,6628	CO ₂ und	0,1142	H ₂ O.
5.	0,2048	"	"	0,5873	"	" 0,1014 "
6.	0,2157	"	"	0,6252	"	" 0,1108 "
7.	0,2485	"	"	0,7182	"	" 0,1266 "
8.	0,2242	"	"	0,6415	"	" 0,1171 "
9.	0,2421	"	"	0,6926	"	" 0,1247 "
10.	0,2101	"	"	0,6078	"	" 0,1083 "

Berechnet für			Gefunden			
	C ₂₀ H ₁₄ O ₃	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	1.	2.	3.	4.
C	79,47	78,95	78,78	78,47	79,60	79,19
H	4,64	5,26	5,35	5,35	5,78	5,57
Gefunden						
	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	78,21	79,04	78,82	78,04	78,02	78,89
	5,55	5,70	5,66	5,80	5,72	5,72.

Die reine Rosolsäure läßt sich am Besten aus verdünntem Alkohol oder durch Versetzen einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung mit kochendem Wasser krystallisirt erhalten. Sie bildet im ersteren Fall beim langsamen Krystallisiren rubinrothe Krystalle, während sie sich im letzteren in metallisch glänzenden grünlichen Blättchen ausscheidet. Sie löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol und ist auch in Eisessig und Aether ziemlich gut, dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Wasser löst sie kaum, Säuren etwas reichlicher. Ihre Lösungen besitzen eine gelblich-rothe Farbe. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe, welche in ganz dünnen Schichten einen bläulich-rothen, in dicken einen gelbrothen Ton hat. Hiermit übereinstimmend besteht das Absorptionsspectrum bei ziemlich intensiv gefärbter Lösung nur aus einem hellen Band von 30 bis 50 der Scala in den Kirchhoff-Bunsen'schen Apparaten. Beim Verdünnen der Lösung beobachtet man dann das Hinzutreten eines violetten Streifens; bei noch stärkerer Verdünnung verbreitern sich die hellen Streifen und tritt schliesslich nur ein breites dunkles Band auf, dessen Mitte bei 64 bis 65 liegt, doch war das Grün bis 95 stark geschwächt.

Beim Erhitzen schmilzt die Rosolsäure selbst bei 270° noch nicht. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich eine voluminöse Kohle und tritt Phenol und Wasser auf.

Verhalten der Rosolsäure.

Die Rosolsäure besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure. Es lassen sich deshalb nur schwierig gut charakterisirte Salze darstellen. Leitet man in die alkoholische Lösung Ammoniak, so scheidet sich das Ammoniumsalz in Form von stahlblauen Nadeln aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich, löst sich leicht in Wasser und verliert beim Liegen an der Luft sowie beim Auswaschen nach und nach das Ammoniak. Eben so verhalten sich die Baryum- und Bleilacke, welche auch beim Auswaschen sich zersetzen.

Reducirende Substanzen verwandeln die Rosolsäure leicht in Hydrorosolsäure. Eine Auflösung von Rosolsäure mit Natronlauge wird beim Erwärmen mit Zinkstaub leicht entfärbt, eben so wirkt Natriumamalgam. Schweflige Säure dagegen bewirkt diese Reduction selbst bei 200° noch nicht.

In *Cyankalium* löst sich die Rosolsäure beim Erwärmen auf und aus der farblos gewordenen Lösung fallen Säuren die unten beschriebene Hydrocyanrosolsäure. Noch schneller gelingt die Bildung dieser Verbindung beim Erwärmen einer alkalischen Rosolsäurelösung mit Cyankalium.

Von *sauren schwefligsauren Alkalien* wird reine Rosolsäure vollständig farblos gelöst und kann man dieß Verhalten benutzen, um die Rosolsäure auf ihre Reinheit zu prüfen. Enthält die Rosolsäure Nebenproducte, namentlich Nitroderivate, die sich immer bilden, wenn man die Diazoverbindung nicht isolirt hat, so erhält man eine mehr oder weniger gefärbte Lösung, wie dieß bei den Versuchen von Fresenius der Fall war. Am Besten prüft man die Rosolsäure in der

Art, daß man sie in etwas Alkohol löst und dann eine wässrige Lösung von Natriumbisulfit hinzufügt. Wird die Lösung ganz farblos und tritt keine Ausscheidung einer harzigen Substanz ein, so ist die Rosolsäure rein. Die entstehenden Salze, welche man wohl den entsprechenden Verbindungen der Chinone an die Seite stellen darf, sind in Wasser leicht löslich und lassen sich schwer isoliren. Auf Zusatz einer stärkeren Säure scheidet sich die Rosolsäure wieder aus, wie schon oben bei den Reinigungsmethoden angegeben.

Durch *Oxydationsmittel*, wie Eisenchlorid, übermangansaures Kali, Chromsäure wird die Rosolsäure leicht oxydirt und es entstehen Verbindungen, die sich in Alkalien mit ähnlicher Farbe lösen wie Rosolsäure und aus denselben mit mennigrother Farbe ausgeschieden werden, aber schwer krystallisirt zu erhalten sind. Wir haben uns vorläufig nur durch eine Analyse überzeugt, daß hierbei eine sauerstoffreichere Verbindung entsteht. Dieselbe entspricht am Besten der Formel $C_{20}H_{14}O_5$, doch kann dieselbe, da wir sie noch nicht genauer untersucht haben, nicht als festgestellt betrachtet werden.

0,2342 Grm. gaben 0,6108 CO_2 und 0,0962 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_5$	Gefunden
C	71,82	71,12
H	4,19	4,55.

Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf 220 bis 250° bildet sich neben bräunlich gefärbten Zersetzungsproducten und neben phenolartigen Körpern eine farblose, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Durch Ausziehen des Reactionsproducts mit kochendem Wasser, Abdampfen und wiederholtes Krystallisiren läßt sie sich frei von gefärbten Beimengungen erhalten. Der Analyse und den Eigenschaften nach stimmt sie mit der Verbindung überein, welche Liebermann durch Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° erhielt. Sie schmilzt ungefähr bei 200° und liefert bei der

Analyse Zahlen, nach denen sie in Bezug auf Zusammensetzung zwischen $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$ steht, wie es auch bei Liebermann's Zahlen der Fall ist.

0,2004 Grm. gaben 0,5375 CO_2 und 0,0994 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{20}H_{16}O_4$	$C_{20}H_{18}O_5$	
C	75,00	71,00	73,15
H	5,00	5,32	5,50.

Die Zusammensetzung des durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° erhaltenen Derivats spricht dafür, dass die Verbindung oder wenigstens das Hauptproduct der Formel, $C_{20}H_{16}O_4$, entsprechend zusammengesetzt ist und sich vier Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzen lassen.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 148 bis 150°, ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, löst sich nicht in Wasser und krystallisirt sehr leicht in Nadeln.

0,2242 Grm. gaben 0,5680 CO_2 und 0,1027 H_2O .

0,2142 Grm. gaben 0,5418 CO_2 und 0,0968 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{18}O_4(C_2H_5O)_4$		
C	68,88	69,09	68,98
H	4,92	5,09	5,00.

Liebermann fand den Schmelzpunkt bei 156° und erhielt 68,25 C und 5,21 H.

Nach diesem analytischen Resultat würde sich also direct ein Atom Sauerstoff zu der Rosolsäure addiren. Da Phenol und gefärbte Producte gleichzeitig auftreten, so lässt sich kein Urtheil über den Vorgang bei der Bildung geben. Die Schwierigkeit, gröfsere Mengen der Substanz zu erhalten, hat uns ein weiteres Studium unmöglich gemacht. Bei Anwendung von Alkohol statt Wasser traten nur schmierige Producte auf.

Obiges Resultat erklärt auch die Versuche von Liebermann über Rosanilin, welcher die von ihm erwartete Rosolsäure nicht erhalten konnte, da diese unter dem Einfluss von

stark erhitztem Wasser selbst verändert wird. Es läßt sich aber der Vorgang so auffassen, daß in der That auch durch Einwirkung von Wasser von über 200° auf Rosanilin die Rosolsäure gebildet werde, die dann die obige Umwandlung erleidet.

Rosolsäure und *Essigsäureanhydrid* in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 200° erhitzt liefern keine acetylierte Rosolsäure. Je nach der Höhe der Temperatur treten verschiedene farblose Verbindungen auf, unter denen sich Triacetylleucorosolsäure befindet, welche sich rein isoliren liefs. Ihr Schmelzpunkt lag bei 148° und sie lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2100 Grm. gaben 0,5540 CO_2 und 0,1100 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	72,2	71,9
H	5,6	5,8.

Es findet hier also eine complicirte Reaction statt, welche zum Theil auf einer Reduction beruht. Ganz analog liefert auch Rosanilin mit Essigsäureanhydrid farblose, schwer rein zu erhaltende Körper.

Leucorosolsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$, stellt man durch Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure mit Zinkstaub dar, bis die Lösung farblos geworden ist. Aus dem Filtrat scheidet sich die Leucorosolsäure in Form farbloser, seideglänzender Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet sie säulenförmige Krystalle oder Nadeln, welche meist etwas bräunlich gefärbt erscheinen. In Alkohol und Aether ist sie besonders beim Erwärmen leicht, in Wasser kaum löslich.

0,2094 Grm. gaben 0,6008 CO_2 und 0,1181 H_2O .

0,2512 Grm. gaben 0,7202 CO_2 und 0,1392 H_2O .

0,2100 Grm. gaben 0,6061 CO_2 und 0,1194 H_2O .

0,2166 Grm. gaben 0,6262 CO_2 und 0,1237 H_2O .

	Berechnet	Gefunden			
C	78,43	78,25	78,18	78,71	78,85
H	5,88	6,27	6,15	6,31	6,34.

In Alkalien löst sie sich farblos auf. Durch Ferricyan-
kalium erhält diese Lösung eine der Rosolsäure ähnliche
Färbung; doch bildet sich nicht Rosolsäure, sondern eine
sauerstoffreichere Substanz. Eisenchlorid oxydirt sie in der-
selben Weise, was in Uebereinstimmung mit dem Verhalten
der Rosolsäure gegen Oxydationsmittel steht.

Triacetylleucorosolsäure, $C_{30}H_{15}O_5(C_2H_3O)_3$, bildet sich
beim Erhitzen von Leucorosolsäure mit Essigsäureanhydrid
oder Chloracetyl auf 130 bis 150°. Nach dem Erkalten scheiden
sich in der Röhre lange Nadeln aus. Das Reactionsproduct
wurde mit Wasser versetzt, ausgewaschen und aus heissem
Alkohol krystallisirt, wobei die Triacetylleucorosolsäure beim
Erkalten gleichfalls in langen Nadeln erhalten wird. Sie löst
sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und ziemlich
reichlich in heissem Alkohol. Sie schmilzt bei 148 bis 149°
und erstarrt zu einer glasartigen Masse, die erst nach länge-
rer Zeit krystallinisch wird. Beim Kochen mit Natronlauge
zeigt sie sich ziemlich beständig, erst nach und nach wird
sie gelöst, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt.

0,2004 Grm. lieferten 0,5295 CO_2 und 0,1038 H_2O .

0,2107 Grm. lieferten 0,5590 CO_2 und 0,1092 H_2O .

0,2327 Grm. lieferten 0,6220 CO_2 und 0,1210 H_2O .

	Berechnet	Gefunden		
C	72,22	72,06	72,36	72,60
H	5,56	5,78	5,76	5,75.

Hydrocyanrosolsäure, $C_{31}H_{17}NO_3$. — Fügt man Cyan-
kalium zu der wässerigen Lösung eines rosolsauren Alkali-
salzes, so entfärbt sich dieselbe langsam in der Kälte, schneller
beim Erwärmen, doch gelingt es nur bei einem grossen Ueber-
schuss von Cyankalium eine vollständig farblose Flüssigkeit
zu erhalten. In der Regel behält die Lösung eine bräunliche
Färbung, was aber für die Darstellung der Hydrocyanrosol-
säure nicht von Einfluss ist. Säuren fällen dieselbe aus obiger

Lösung nach dem Erkalten in Form von krystallinischen weissen Flocken. War die Lösung noch heiss, so ballt sich die Hydrocyanrosolsäure zu einer harzigen, etwas bräunlich gefärbten Masse zusammen, welche beim Abkühlen nach und nach fest und krystallinisch wird. Man reinigt sie am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen scheidet sich die Hydrocyanrosolsäure zuerst in Oeltropfen aus, die beim Stehen nach und nach krystallinisch werden, wozu zuweilen mehrere Tage erforderlich sind. Auch aus Aether scheidet sie sich beim Verdunsten in Oeltröpfchen aus.

In Alkohol, Aether und Benzol ist die Hydrocyanrosolsäure sehr leicht löslich, in Wasser nur sehr wenig. Von Alkalien wird sie leicht zu farblosen Flüssigkeiten gelöst, welche bei längerem Kochen sich schwach röthlich färben. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; bei 200° ist sie noch nicht geschmolzen und höher erhitzt zersetzt sie sich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen rasch mit blauvioletter Farbe, welche bei stärkerem Erhitzen röther und schliesslich beim Kochen der Schwefelsäure braun wird.

Bei der Analyse giebt sie Zahlen, welche zur Formel $C_{21}H_{17}NO_3$ führen.

0,2066 Grm. gaben 0,5755 CO_2 und 0,1047 H_2O .

0,2216 Grm. gaben 0,6204 CO_2 und 0,1140 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
C	76,13	75,97	76,35
H	5,14	5,62	5,71.

Mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° erhitzt verwandelt sich die Hydrocyanrosolsäure in ein Derivat, welchem nach der Analyse die Zusammensetzung einer *Triacetylhydrocyanrosolsäure* zukommt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol. Sie krystallisirt in

kleinen farblosen Säulen, welche bei 143° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich wie die Hydrocyanrosolsäure.

0,2452 Grm. gaben 0,6345 CO_2 und 0,1147 H_2O .

0,2278 Grm. gaben 0,5915 CO_2 und 0,1096 H_2O .

0,5329 Grm. gaben 15,8 CC. N bei $21,6^{\circ}$ und 761,2 MM. Barometerstand.

Berechnet für			Gefunden	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		
C	72,29	70,90	70,57	70,82
H	5,06	5,03	5,19	5,32
N	3,35	3,08	3,33	—

Hiernach ist die aus der Hydrocyanrosolsäure entstehende Verbindung als eine triacetylirte zu betrachten. Bei der Addition von Blausäure zu Rosolsäure werden also wie bei der Reduction drei Hydroxylgruppen gebildet und es kann die Cyangruppe nicht mit Sauerstoff verbunden sein. Es läßt sich dieß Verhalten wohl dem des Chinons gegen Salzsäure an die Seite stellen, da hier auch durch Addition der Chlor- und Wasserstoff-Atome das Monochlorhydrochinon entsteht.

Tetrabromrosolsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_3$. — Zu einer Auflösung von Rosolsäure in erwärmtem Eisessig wird durch eine dünne Trichterröhre ein Ueberschuß von Brom zutropfen gelassen. Es scheiden sich sofort bräunlichgrüne metallglänzende Blättchen aus. Man läßt einige Zeit stehen und erwärmt, um die Reaction zu vollenden und um den entstandenen Bromwasserstoff, sowie überschüssiges Brom zu verjagen. Durch Auskochen mit Alkohol kann man die Krystalle von noch etwa beigemengter Rosolsäure befreien, doch ist denselben gewöhnlich noch etwas einer bromärmeren Substanz beigemengt, wie folgende Analysen zeigen:

0,2044 Grm. gaben 0,2396 AgBr.

0,1646 Grm. gaben 0,1866 AgBr und 0,0046 Ag.

Berechnet für			Gefunden	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_3$		
Br	44,5	51,6	49,9	50,3.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde die Tetrabromrosolsäure dann ganz rein oder nur mit wenig bromärmerer Verbindung gemengt erhalten.

0,3000 Grm. lieferten 0,4292 CO_2 und 0,0620 H_2O .

0,2240 Grm. lieferten 0,3210 CO_2 und 0,0445 H_2O

0,3272 Grm. lieferten 0,3902 AgBr und 0,0024 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	38,71	39,01	39,08
H	1,94	2,29	2,16
Br	51,61	51,02	—

Die Tetrabromrosolsäure krystallisirt aus Eisessig, in dem sie in der Kälte schwer und reichlicher beim Erwärmen löslich ist, in glänzenden grünen Blättchen. Durch Wasser aus dieser Lösung gefällt oder durch eine Säure aus den Lösungen in Alkalien ausgeschieden, bildet sie rothe mikroskopische Krystalle. Sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich mit schön violetter Farbe. Das Absorptionsspectrum zeigt daher auch bei einer ziemlich intensiv gefärbten ammoniakalischen Lösung der Tetrabromrosolsäure neben einem hellen Band, welches ungefähr von 30 bis 45 (der Kirchhoff-Bunsen'schen Scala) reicht, ein zweites, doch etwas weniger starkes von ungefähr 110 bis 125. Bei verdünnten Lösungen erscheint ein schwach dunkles Band zwischen 50 und 60, während der den obigen hellen Streifen entsprechende Theil des Spectrums am intensivsten erscheint.

Reductionsmittel verwandeln sie in die entsprechende Leucosäure, Cyankalium bildet ein Hydrocyanderivat und mit schwefligsauren Alkalien entstehen farblose Lösungen, aus denen sie sich durch Mineralsäuren in Form rother Flocken ausscheiden läßt.

Tetrabromleucorosolsäure wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge wie die Leucorosolsäure erhalten;

sie ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen.

0,2190 Grm. lieferten 0,3601 AgBr und 0,0025 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Br	51,46	51,37.

Hydrocyanantetrabromrosolsäure wird wie die entsprechende bromfreie Verbindung erhalten, krystallisirt in farblosen Tafeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim gelinden Erwärmen mit rein blauer Farbe. Es ist also auch hier durch den Eintritt von Brom in derselben Weise der Farbenton geändert wie bei der Rosolsäure und der Tetrabromrosolsäure; der Farbenton ist blauer geworden.

Um auch in Beziehung auf obiges Bromderivat zu prüfen, wie weit die Analogie zwischen Rosanilin und Rosolsäure geht, haben wir das Verhalten des ersteren gegen Brom untersucht und auch hier mit Leichtigkeit ein Tetrabromrosanilin erhalten. Fügt man Brom zu der Lösung eines Rosanilinsalzes, so scheidet sich sofort das entsprechende Salz des Tetrabromrosanilins aus. Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen, ist schwer löslich in Alkohol und nicht in Wasser. Ihre Salze lösen sich nicht in Wasser, aber mit violetter Farbe in Alkohol und färben Wolle und Seide violett. Wir werden diese Verbindung weiter untersuchen, namentlich die methyilirten und phenylirten Derivate darstellen, um zu sehen, wie bei diesen die Farbtöne gegen die bromfreie Verbindung geändert sind.

Aus dem Verhalten der Rosolsäure und des Rosanilins ergiebt sich eine interessante Analogie mit den Phtaleinen des Resorcins und Orcins, welche auch mit Vorliebe nach Baeyer *) Tetrasubstitutionsproducte bilden.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 147.