

In der Benzidinreihe wurden das diphenyldihydrazinsulfonsaure Kali  $C_{12}H_8(N_2H_2SO_3K)_2 + 2H_2O$  und daraus durch Zersetzen mit Salzsäure das Diphenyldihydrazinhydrochlorat  $C_{12}H_8(N_2H_3 \cdot HCl)_2$  gewonnen.

Bei den substituirten Anilinen, den Bromanilinen, Nitranilinen etc. gelingt die Darstellung der Hydrazinbasen nach qualitativen Vorversuchen ebenso leicht.

Grössere Schwierigkeiten zeigten sich bei der Amidobenzoësäure und den Amidophenolen; die Existenz der entsprechenden Hydrazine konnte auch hier durch die charakteristische und höchst empfindliche Kupferreaction ausser Zweifel gestellt werden; ihre Isolirung scheiterte indessen bisher an der verhältnissmässig geringen Beständigkeit und der Löslichkeit in Säuren und Alkalien.

Noch complicirter ist die Hydrazinbildung beim Rosanilin; man erhält hier einen Farbstoff, der durch seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien gewisse Analogie mit den Amidophenolen zeigt und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

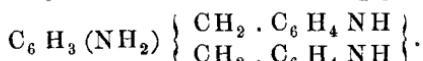
Diese kurzen Angaben werden genügen, um voraussehen zu lassen, dass die Bildung der Hydrazinbasen in der aromatischen Reihe bei allen Aminen, welche die Griess'schen Diazoverbindungen zu liefern im Stande sind, durchgeführt werden kann; es ist damit für die Synthese complicirterer Stickstoffverbindungen ein ungeheures Feld gewonnen, dessen Bearbeitung die Kräfte des Einzelnen bei Weitem übersteigt, und ich sehe mich dadurch genötigt, das Studium dieser interessanten Körperklasse vorläufig auf die einfachen Repräsentanten zu beschränken.

### 238. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

(Aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.)

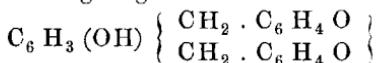
(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In ihrer schönen Abhandlung<sup>1)</sup> über Rosolsäure und deren Beziehungen zum Rosanilin zeigen Graebe und Caro auf Grund der Umwandlung des letztern in die als Oxychinon charakterisierte Rosolsäure in überzeugender Weise, dass die bisher für das Rosanilin aufgestellten zahlreichen Strukturformeln unhaltbar sind und substituieren dafür die ihren experimentellen Resultaten angepasste Formel:



<sup>1)</sup> Liebig's Annal. 179, 184.

Dieselbe trägt hauptsächlich dem Umstände Rücksicht, dass bei der Rosolsäurebildung aller Stickstoff des Rosanilins eliminiert und durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt wird, wobei eine Verbindung entsteht, aus deren sorgfältig studirtem Verhalten die Formel:



hergeleitet wurde.

Auf den ersten Anschein hat diese Auffassung viel Gewinnendes, da sie die Beziehungen zwischen Rosanilin und Rosolsäure in leicht fasslicher Weise darstellt und nicht minder dem übrigen, zahlreichen, für ersteres vorliegenden experimentellen Material Rücksicht trägt; weniger indessen genügt sie zur Erklärung der Reaction, worauf sie eigentlich begründet ist, d. h. der Bildung einer Diazoverbindung und späteren Umwandlung derselben in Rosolsäure; es ist diese Schwierigkeit bereits von den Verfassern selbst betont, jedoch glaubten sie sich mit der Annahme begnügen zu können, dass die im Rosanilin enthaltenen Imidogruppen ähnlich den gewöhnlichen, aromatischen Aminen durch Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazoverbindungen oder Körper, welche sich bei der Zersetzung mit Wasser diesen ähnlich verhalten, übergeführt werden.

So lange indessen diese Ansicht der experimentellen Anhaltpunkte entbehrt, könnten die daraus für die Constitution des Rosanilins gefolgerten Schlüsse nicht als unbedingt maassgebend angesehen werden.

Bei dem Studium der Hydrazinverbindungen des Rosanilins, welches wir vor längerer Zeit gemeinschaftlich in Erwartung interessanter Farbstoffe begonnen, wurden wir durch die abnormalen Erscheinungen, welche die bei den gewöhnlichen, aromatischen Aminbasen so glatt verlaufende Hydrazinbildung hier zeigte, zuerst auf das eigenthümliche Verhalten der Diazoverbindungen dieser Gruppe aufmerksam und zur Aufklärung unserer Versuche gezwungen, eine ausführlichere Untersuchung dieser Körper zu unternehmen.

Die zunächst also nur für unsere speciellen Zwecke begonnene Arbeit führte jedoch gelegentlich bald zu Resultaten, welche im Anschluss an die Graebe-Caro'sche Untersuchung einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Lösung der Rosanilinfrage zu liefern im Stande sind, indem es gelang, nicht nur die Natur und Bildungsweise jener Diazoverbindungen festzustellen, sondern auch den der Rosanilingruppe höchst wahrscheinlich zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen.

Bei dem Interesse, welches besonders die Kenntniss des letzteren für die Aufklärung der Rosanilinconstitution und damit für die ganze aromatische Farbstoffchemie darbot, hielten wir uns zur Fortsetzung der allerdings aus den Grenzen ihres ursprünglichen Zweckes heraus-

gerückten Untersuchung verpflichtet; da dieselbe indessen in ihrer naturgemässen Entwicklung auf der erst kürzlich publicirten Untersuchung von Graebe und Caro basiren musste und im Wesentlichen eine Fortsetzung der dort niedergelegten Versuche zu werden schien, so glaubten wir uns hierzu nicht berechtigt, bevor wir diese Herren mit Rücksicht auf die bereits erlangten Resultate um Ihre Einwilligung ersucht. Nachdem uns letztere jedoch vor einiger Zeit von Seiten Hrn. Caro's in liebenswürdigster Weise zu Theil geworden, zögern wir nicht länger, die inzwischen zu einem gewissen Abschluss gelangten Ergebnisse der Untersuchung der Gesellschaft vorzulegen.

Die aus derselben für die Constitution des Rosanilins, Leucanilins und Hydrocyanrosanilins, auf deren Studium die Arbeit bis jetzt beschränkt blieb, hervorgehenden Schlüsse können wir kurz dahin zusammenfassen, dass sämmtliche drei Körper Triamidoverbindungen von der Formel:

$C_{20}H_{13}(NH_2)_3$ ,  $C_{20}H_{15}(NH_2)_3$ ,  $C_{20}H_{14}(CN)(NH_2)_3$  sind, und dass dem Leucanilin ein Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  zu Grunde liegt, welcher aus der Diazoverbindung gewonnen und näher untersucht wurde.

Den Beweis für die Richtigkeit des ersten Punktes fanden wir in der Zusammensetzung und Constitution der Diazoderivate dieser Körper. Die Diazoverbindung des Rosanilins wurde zuerst genauer untersucht von Caro und Wanklyn<sup>1)</sup>, welche nachwiesen, dass zu ihrer Bildung 3 Aeq.  $KNO_2$  auf 1 Aeq. Rosanilin erforderlich sind, und bei der Zersetzung mit Wasser 6 Aeq. Stickstoff in Gasform eliminiert werden; sie stellten auf Grund dieser Thatsachen für das Diazorosanilin, wie wir die Verbindung nennen wollen, die Formel  $C_{20}H_{10}N_6$  auf. In der späteren Abhandlung von Graebe und Caro fand diese Formel jedoch wenig Berücksichtigung, offenbar weil die Bildung einer derartig zusammengesetzten Verbindung für die Motivirung der dort aufgestellten Formeln des Rosanilins und der Rosolsäure die Annahme complicirterer Reactionen nöthig machte.

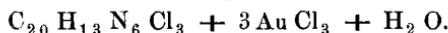
Da damit die Natur des Diazorosanilins anscheinend wieder in Zweifel gestellt war, hielten wir eine neue analytische Untersuchung, welche bisher wahrscheinlich an der Schwierigkeit, ein zur Analyse geeignetes Produkt zu gewinnen, scheiterte, für wünschenswerth.

Nach manchen vergeblichen Versuchen, die gewöhnlichen Salze und Derivate der Verbindung im krystallisirten Zustand zu gewinnen, fanden wir endlich und allein in dem Golddoppelsalz ein wohl charakterisiertes und hinreichend beständiges Produkt, dessen Analyse die Feststellung der Formel ermöglichte.

<sup>1)</sup> Proceed. Royal Society XV, 210.

Dasselbe wird als hellgelber, flockig-kristallinischer Niederschlag erhalten, wenn man das nach der Griess'schen Methode dargestellte Diazorosanilinchlorid in wässriger Lösung zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von überschüssigem Goldchlorid zugiebt.

Es lässt sich ohne Zersetzung mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen und hat im Vacuum getrocknet die Formel:



	Gefunden.	Berechnet.
Au	43	43.08
C	17.66	17.49
H	1.3	1.09
N	6.27	6.12
Cl	30.94	31.05
O	—	1.17.

Dass das eine in der Verbindung enthaltene Mol. Wasser nicht etwa von Bedeutung für die Constitution derselben ist, sondern vielmehr die Rolle von Krystallwasser spielt, wird wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass die hellgelbe Substanz sich beim längeren Aufbewahren im Vacuum oberflächlich bräunt, an feuchter Luft jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder annimmt; eine directe Bestimmung desselben durch Wärmezufuhr war bei der Unbeständigkeit dieser Körper natürlich nicht auszuführen.

Das Salz zeigt ausser der Zusammensetzung auch in seinem übrigen Verhalten vollständige Analogie mit der entsprechenden Verbindung des Diazobenzols; beim Erhitzen verpufft es; beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich leicht, wobei aller Stickstoff, der nach der Griess'schen Methode bestimmt wurde, in Gasform eliminiert wird.

Gefunden.	Berechnet.
N 6 pCt.	6.12 pCt.

Unter den schmutzigen, zum Theil in Kali löslichen Reactionsprodukten war Rosolsäure nicht nachzuweisen; dieselbe wird offenbar in *stat. nasc.* durch das Goldchlorid oxydiert, worauf auch der beträchtliche Gehalt der wässrigen Lösung an  $\text{Au}_2\text{Cl}_3$  hinweist.

Aehnliche, wenngleich weniger scharfe Resultate ergab die Analyse des Platindoppelsalzes, dessen Existenz bereits von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> kurz erwähnt, und welches in derselben Weise wie das Goldsalz dargestellt wurde.

Die gefundenen Werthe entsprechen annähernd der Formel:



(Gef. Pt 28.8; C 24.8; H 2.23; N 8.2; Cl 32.3. Ber. Pt. 28.91; C 23.42; H 2.04; N 8.2; Cl 31.18; O 6.25.)

<sup>1)</sup> Proceed. Royal Society XII, 13.

Beim Kochen mit Wasser entweicht ebenfalls aller Stickstoff in Gasform (Gef. N 8; Ber. N 8, 2) und der Rückstand enthält reichliche Mengen Rosolsäure, welche von dem  $\text{PtCl}_4$  nicht verändert zu werden scheint.

Von den zahlreichen, übrigen Derivaten, welche das Diazorosanilin mit den verschiedensten Agentien, mit Anilin, Diäthylamin, Ammoniak, Brom und HBr, Phenylhydrazin etc. liefert, war keins zu weiterer Untersuchung einladend; ausserdem glaubten wir mit den vorliegenden, analytischen Daten die empirische Formel der Verbindung hinreichend festgestellt zu haben, welche m. m. mit der von Caro und Wanklyn seiner Zeit gegebenen identisch ist. Die vollständige Analogie derselben mit dem Diazobenzol, wobei nur die anscheinend abnormen Erscheinungen bei der Rosolsäurebildung eine Ausnahme machen und unten weitere Berücksichtigung finden sollen, berechtigt ferner dazu, ihr eine der modernen Anschauung über die Diazokörper angepasste Constitution zuzuschreiben und für das Chlorid die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}(\text{N}_2\text{Cl})_3$  aufzustellen.

Die Entstehung einer derart constituirten Diazoverbindung aus dem Rosanilin machte nach Allem, was wir bisher über die Bildung von Diazokörpern wissen, schon von vorn herein die Annahme von drei Amidogruppen in letzterem wahrscheinlich; da jedoch eine derartige Formel anderen von Graebe u. Caro in ihrer Abhandlung betonten Schwierigkeiten begegnet und immerhin noch die Möglichkeit vorlag, dass bei complicirten Basen, wie das Rosanilin ist, auch eine Imidogruppe durch molekulare Umlagerung zur Bildung einer Diazo-gruppe befähigt sei, so haben wir die Entscheidung der Frage auf anderem Wege versucht und es ist uns besonders durch die Untersuchung der Diazoverbindung des Hydrocyanrosanilins gelungen, so weit dies überhaupt möglich ist, den directen Beweis beizubringen, dass das Rosanilin ein Triamin von der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_3$  ist.

Das Hydrocyanrosanilin, diese von H. Müller<sup>1)</sup> entdeckte, eigen-thümliche Verbindung, entsteht analog dem Leucanilin durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu dem Rosanilin und ist durch sein Verhalten als eine selbstständige Base von der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}(\text{CN})\text{N}_3$  charakterisiert.

Für seine Bildung liegen zwei Möglichkeiten vor; entweder entsteht es durch Anlagerung der Elemente der Blausäure an die stick-stoffhaltigen Gruppen des Rosanilins oder an den Kohlenwasserstoff-rest. Im ersten Falle, welcher die Richtigkeit der Graebe-Caro'sche Formel mit 2 Imidogruppen beweisen würde, muss die Verbin-dung 2 Amid- und eine mit CN verbundene Imidogruppe enthalten; im anderen Falle, welcher ohne molekulare Umlagerung nur dann

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie 1866, 2.

eintreten kann, wenn das Rosanilin 3 Amidogruppen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest enthält, wird das Hydrocyanrosanilin ebenfalls ein Triamin sein müssen.

Die Untersuchung der Diazoverbindung hat zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden.

Dieselbe wurde durch Einleiten von salpetriger Säure in die salzaure Lösung der Base dargestellt und als Golddoppelsalz analysirt. Die gefundenen Werthe entsprechen der Formel  $C_{20}H_{14}(CN)N_6Cl_3 + 3 AuCl_3$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Au	42.7	42.79
C	18.7	18.25
H	1.36	1.01
N	7.33	7.1
Cl	30.44	30.85

Beim Kochen mit Wasser werden 6 Atome Stickstoff in Gasform ausgeschieden. (Gef. N 6; Ber. N 6, 08.)

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Wasser erhält man ein hellgelb bis braun gefärbtes, in Kali lösliches Produkt, welches zum grössten Theile aus der von Graebe und Caro beschriebenen Hydrocyanrosolsäure besteht; die Bildung der letzteren ist der Umwandlung des Rosanilins in Rosolsäure vollständig analog.

Aus diesen Daten folgt für das Hydrocyanrosanilin, dass es ein Triamin von der Formel  $C_{20}H_{14}(CN)(NH_2)_3$  ist und aus dem Rosanilin durch Anlagerung von Blausäure an den Kohlenwassercomplex entsteht; verläuft letztere Reaction endlich ohne molekulare Umlagerung, zu deren Annahme vorläufig kein Grund vorhanden ist, so muss das Rosanilin selbst drei Amidogruppen enthalten und es gewinnt damit die Formel  $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$  einen Grad von Wahrscheinlichkeit, wie er bei Beweisführungen dieser Art selten besser erreicht wird.

Die Einwürfe, welche gegen diese Ansicht etwa noch geltend gemacht werden können, beschränken sich auf folgende zwei Punkte; einmal scheint unsere Formel keine genügend einfache Erklärung für die Umwandlung des Rosanilins in die Rosolsäure zu geben, wenn für letztere die von Graebe und Caro aufgestellte Formel beibehalten wird; besonders aber steht sie mit den von A. W. Hofmann aus der Untersuchung der methylirten Rosanilinderivate gefolgerten Schlüssen in Widerspruch.

Der erste Einwurf kann nach unseren Versuchen nicht sowohl gegen die Formel des Rosanilins, als vielmehr die der Diazoverbindung gerichtet sein; der normale Verlauf der Reaction, welcher von dieser zur Rosolsäure führt, würde für letztere die Annahme einer Formel mit drei OH-Gruppen bedingen; Graebe und Caro verworfen dieselbe, weil es ihnen nicht gelang, ein Triacetyllderivat darzustellen; ob dieser

Umstand indessen allein genügt, die chinonartige Natur der Rosolsäure, wie sie in der Formel  $C_{20}H_{15}(OH)(O_2)$  ausgedrückt ist, als bewiesen anzusehen, scheint uns zweifelhaft. Es liegen ebenso viele gewichtige Gründe für die Annahme von drei OH-Gruppen vor. Abgesehen von der Bildung der Rosolsäure selbst würde sich besonders noch die Umwandlung derselben in die von Graebe und Caro beschriebene Hydrocyanrosolsäure, welche die CN-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthält, weit einfacher und ohne molekulare Umlagerung erklären, wenn man in der Rosolsäure ebenso wie im Rosanilin einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest annimmt.

Betrachtet man aber die Graebe-Caro'sche Rosolsäureformel für bewiesen, so sind wir allerdings genötigt, bei der Zersetzung des Diazorosanilins durch Wasser eine molekulare Umlagerung anzunehmen, in der Weise, dass die Bildung der Chinongruppe durch Wanderung der H-Atome von den Hydroxylen nach dem ungesättigten Kohlenwasserstoffrest stattfindet; immerhin hat auch diese Ansicht noch vor der Graebe-Caro'schen den Vorzug der Einfachheit, da letztere sowohl für die Bildung einer Diazoverbindung, als deren späteren Umwandlung in Rosolsäure eine derartige Annahme nothwendig macht.

Was den zweiten Punkt, die Ergebnisse der Untersuchungen von A. W. Hofmann und Hofmann und Girard<sup>1)</sup> über die methylirten Rosaniline betrifft, woraus ersterer zu dem Schlusse kommt, dass im Rosanilin nur 3 durch Alkoholradicale ersetzbare, d. h. dem Ammoniaktypus angehörige Wasserstoffatome enthalten seien, so ist bereits von Graebe und Caro zur Motivirung ihrer Formel darauf aufmerksam gemacht, dass sich aus diesen Resultaten ebenso gut die Existenz eines tetramethylirten Rosanilins herleiten lässt.

Wir sind nicht in der Lage, in gleicher Weise eine Formel mit 3 Amidogruppen zu begründen, glauben jedoch dem hieraus erwachsenen Einwurfe in anderer Weise entgegentreten zu können durch die Behauptung, dass der Eintritt der Ammoniumbildung bei complicirteren Aminen die bereits erfolgte Ersetzung aller an Stickstoff gebundenen H-Atome durch Alkoholradicale keineswegs genügend beweist.

Wir stützen uns dabei hauptsächlich auf die von dem Einen von uns in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte Beobachtung, dass bei den aromatischen Hydrazinbasen Ammoniumbildung bereits erfolgt, wenn von den 3 H-Atomen der Hydrazingruppe nur eins durch Aethyl ersetzt ist. Wie bereits an der betreffenden Stelle weiter betont wurde, wird es dadurch auch für die gewöhnlichen, aromatischen Polyamine wahrscheinlich, dass in der einen Amingruppe nach Ersetzung aller H-Atome durch Alkoholradicale die Anlagerung von Allyljodüren erfolgen kann, bevor eine andere Amingruppe überhaupt

---

<sup>1)</sup> Diese Ber. II, 440.

angegriffen wird und für das Rosanilin speciell lassen sich von diesem Gesichtspunkte aus bei der Annahme, dass vier Wasserstoffe durch Methyl vertreten sind, alle von Hofmann und Hofmann u. Girard beschriebenen Derivate mit der Formel  $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$  vereinigen.

Auffallend blieb bei der Annahme dieser Formel endlich noch der Umstand, dass es bisher nicht gelang, aus dem Diazorosanilin durch Zersetzen mit Alkohol den Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$  zu gewinnen. Graebe und Caro haben sich bereits vergebens bemüht, sowohl vom Rosanilin als der Rosolsäure ausgehend, dieses Ziel zu erreichen; ihre Versuche wurden mit demselben negativen Erfolge von uns wiederholt; es scheint derselbe bei der Umwandlung der Diazo-verbindung in stat. nasc. in einfachere Körper zu zerfallen.

Mit besserem Erfolge haben wir unsere Versuche auf das Leucanilin ausgedehnt, da es hier in der That gelang, aus der Diazoverbin-dung auf dem gewöhnlichen Wege einen Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  zu gewinnen, dessen Bildungsweise und Zusammensetzung dazu be-rechtigen, ihn als die Muttersubstanz der Rosanilingruppe anzusprechen.

Ueber die Diazoverbindung des Leucanilins sind nur einige kurze Angaben von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> und von Caro und Wanklyn<sup>2)</sup> vorhanden. Ersterer erhielt beim Einleiten von  $HNO_2$  in die sal-petersaure Lösung der Verbindung eine Base, deren Platinsalz ex-plosiv war; letztere gewannen beim Kochen der mit  $HNO_2$  behan-delten Lösung einen Körper, den sie wegen seines Verhaltens zu Ferricyankalium für Leucorosolsäure hielten.

Wir haben die Verbindung isolirt und genauer untersucht.

Sie wird im Kleinen am besten durch Einleiten von  $HNO_2$  in die salzaure Lösung der Base erhalten, wobei die Farbe der Flüssig-keit durch Dunkelgrün in Hellrot übergeht; durch Zusatz von Al-kohol und Aether wird das Chlorid als hellgelbe klebrige Masse aus-gefällt; seine Zusammensetzung wurde durch Analyse des Golddoppel-salzes ermittelt.

Dasselbe hat die Formel  $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3AuCl_3 + H_2O$ .  
(Gef. Au 42.96; C 17.36; H 1.38; N 6.31; Cl 30.81;  
Ber. Au 43.01; C 17.47; H 1.24; N 6.1; Cl 31.01; O 1.16.)

Das Diazoleucanilinchlorid löst sich in Wasser mit charakteristisch grünblauer Farbe, beim Kochen zersetzt es sich leicht, wobei ein schmutzigbrauner, voluminöser Niederschlag entsteht, der nur zum Theil in Kali löslich ist.

Zur Darstellung des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs eignet sich die einmal abgeschiedene Diazoverbindung nicht mehr; in Alko-

<sup>1)</sup> Proceed. Royal Society XII, 13.

<sup>2)</sup> Ibid. XV, 210.

hol schwer löslich, setzt sie sich beim Erwärmen damit an den Gefäßwänden an und verharzt zum grössten Theil.

Mit Vortheil brachten wir dagegen eine kürzlich von Liebermann und Scheiding<sup>1)</sup> angegebene Methode hier mit kleinen Abänderungen in Anwendung, welche darin besteht, die Lösung der Basen in conc. Schwefelsäure mit  $\text{HNO}_2$  zu behandeln und die so entstandenen Diazoverbindungen direct mit Alkohol zu zersetzen.

Das von uns bei einer grösseren Operation eingeschlagene Verfahren ist folgendes:

300 Gr. Leucanilin, erhalten durch Reduction einer salzauren Fuchsinlösung mit Zinkstaub, wurden in 1500 Gr. conc. Schwefelsäure gelöst, diese Lösung in Portionen von 40 Gr. mit  $\text{HNO}_2$  behandelt, und nachdem der Ueberschuss der letzteren durch einen kräftigen Luftstrom verdrängt war, in je 250 Gr. siedenden Alkohols langsam eingetragen. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen wurden nach Neutralisation der Schwefelsäure auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingedampft, mit Wasser stark verdünnt und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt; nach Verdampfen des letzteren blieb ein dunkelbrauner, ölicher Rückstand, der durch Schütteln mit Natronlauge von Sulfosäuren und phenolartigen Körpern befreit wurde; bei der Destillation des abermals durch Aether extrahirten Produktes ging der grösste Theil weit oberhalb der Thermometergrenze über und lieferte 85 Gr. Destillat, während in der Retorte nur ein geringer, verkohlender Rückstand blieb. Nach der vollständigen Entwässerung mit Natrium und zweiter Rectification erhielten wir 55 Gr. eines hellgelben, schweren Oeles von schwach blauer Fluorescenz, welches selbst in einer Kältemischung nur zu einer salbenartigen Masse erstarnte und erst beim längeren Stehen kleine, körnige Krystalle absetzte. Trotzdem besteht der grösste Theil des Produktes aus einem festen, gut charakterisierten Kohlenwasserstoff, welchen man von den geringen, die Krystallisation vollständig verbindernden, ölichen Beimengungen am besten durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol trennt.

Beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in Holzgeist scheidet sich der grösste Theil des Produktes als farbloses, schweres Oel ab, welches meist erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt; die eingedampften Mutterlaugen krystallisiren theilweise erst nach monate-langem Stehen; durch mehrmalige Wiederholung der Operation wurde der feste Kohlenwasserstoff allerdings mit nicht unbeträchtlichem Verluste in farblosen, zu kugligen Aggregaten vereinigten, kleinen Prismen erhalten, deren Analyse die zu erwartende Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	92.7	93
H	7.05	7

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1108.

Die Verbindung ist in Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist, schmilzt bei  $58^{\circ}$  und siedet vollständig unzersetzt weit über  $360^{\circ}$ ; ihre Krystallisierungsfähigkeit ist eine nur geringe; selbst bei der ganz reinen Substanz bedarf es zuweilen tagelangen Stehens, um die als Oel aus einem Lösungsmittel ausgeschiedene Masse zum Erstarren zu bringen.

Mit rauchender Salpetersäure und mit Brom in Eisessiglösung behandelt, liefert sie feste, schlecht krystallisirende Nitro- und Brom-derivate. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit  $K_2 CrO_4$  und  $H_2 SO_4$  wird sie in ein Keton  $C_{20} H_{16} O$  verwandelt, welches aus heissem Ligroin in farblosen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisiert, bei  $143^{\circ}$  erweicht und bei  $148 - 149^{\circ}$  vollständig schmilzt.

Gefunden.	Ber. f. $C_{20} H_{16} O$ .
C 88.27	88.24
H 6.23	5.9.

Durch weitere Oxydation scheint dasselbe vollständig zersetzt zu werden; wenigstens ist es uns bisher trotz vieler Versuche unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen, ein sauerstoffreicheres Keton zu erhalten; neben obiger Verbindung konnten nur verschwindend kleine Mengen einer Säure constatirt werden, während bei einem grossen Ueberschuss des Oxydationsmittels die reichliche Entwicklung von Kohlensäure auf vollständige Verbrennung des Produktes schliessen liess.

Was die Constitution des Kohlenwasserstoffs selbst betrifft, so sind unsere Versuche vorläufig nicht geeignet, darüber Aufklärung zu geben.

Derselbe ist nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung des Ketons und sonstigen physikalischen Eigenschaften wesentlich verschieden von allen bisher bekannten, synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen  $C_{20} H_{18}$ , den beiden Zincke'schen Dibenzylbenzolen<sup>1)</sup> und dem von Hemilian<sup>2)</sup> dargestellten Diphenyltolylmethan.

Nach den von Graebe und Caro l. c. über die Constitution des Leucanilins entwickelten Betrachtungen stand zu erwarten, dass derselbe ein Dibenzylbenzol sei, und es wäre immerhin noch möglich, dass er, als verschieden von den Zincke'schen Körpern, das fehlende dritte Isomere derselben ist; wir halten jedoch die Aufstellung einer derartigen Formel für verfrüht, bevor es gelungen ist, ein Keton mit zwei Sauerstoffen zu gewinnen.

Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs behalten wir uns vor.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 119.

<sup>2)</sup> Ibid. VII, 1203.