

Sie geben bei der *Beckmann'schen* Umlagerung (Behandeln mit in Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöstem Salzsäuregas, oder in Aetherlösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, vgl. B. 20, 2581; 24, 52, 4028; 27, 300) *structurisomere Säureanilide*, und zwar das stabile anti-Tolylphenylketoxim, (Formel I), *Toluylanilid*, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NHC}_6\text{H}_5$ (spaltbar in Toluylsäure und Anilin), das labile syn-Tolylphenylketoxim, (Formel II), dagegen *Benztoluidid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (spaltbar in Benzoësäure und Toluidin), neben Toluylanilid, da es sich unter den Reactionsbedingungen zum Theil in die Anti-modification verwandelt.

Benzoylbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (B. 6, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoësäuren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoësäuren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Tolylphenylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren**, *Diphenylenmethan*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{>CH}_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 447) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon**, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{:CO}$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 449; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbon-säure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$, übergeführt.

5. **Tolylphenyläthan**, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{CH-CH}_3$, entsteht durch Condensation von Styrol mit Toluol (B. 24, 2785). In analoger Weise condensirt sich Styrol mit Phenolen (B. 25, 3889).

XXVIII. Triphenylmethangruppe.

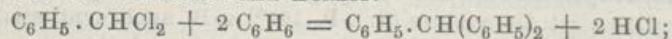
Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, dem auch wieder Homologe, z. B. Tolyldiphenylmethan, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, Ditolylphenylmethan, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, etc. correspondiren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

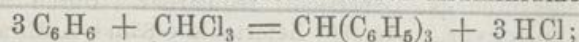
So entsteht das Triphenylmethan:

1. aus Benzalchlorid und Benzol:

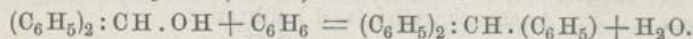


1^a. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 450);

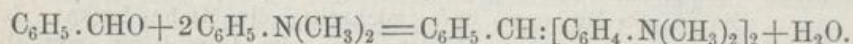
2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid:



3. aus Benzhydrol (S. 451) und Benzol:



Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 456):



Durch Verwendung von anderen Aminbasen, sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Farbstoffe) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

1. **Triphenylmethan**, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}$, $= \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl. A. 194, 252; Nebenproduct Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_3$, durch Diazotirung (Eliminirung der Amidogruppen, *E. u. O. Fischer*). Schöne, weisse Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, wie in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93°, S.-P. 359°.

Krystallisirt aus Benzol mit einem Molecül „Krystallbenzol“, eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung. Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

Triphenylmethanbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CBr}$, welches beim Kochen mit Wasser in

Triphenylcarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{C} \cdot (\text{OH})$, übergeht. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159°, unzersetzt destillirbar. Kann auch direct aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan**, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3CH$ (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3C(OH)$, übergeführt wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Pararosanilin, $(C_6H_4 \cdot NH_2)_3C \cdot OH$, ersteres Paraleukanilin (S. 457).

2. **Tolyldiphenylmethane**, $(C_6H_5)_2 : CH \cdot C_6H_4(CH_3)$. Auch von diesen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **m-Tolyldiphenylmethan** (CH_3 zum Methankohlenstoffatom in Meta-stellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 457) durch Diazotirung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. $59,5^\circ$.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Tolyldiphenylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. Th. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidogruppen sind zur Entwicklung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale ersetzt sind; eine Amidogruppe ist zu genanntem Zweck nicht ausreichend (s. u. p-Amidotriphenylmethan).

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrün-gruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Leukobasen oder **Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Substanzen, welche durch Reduction der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin etc. sind im Stande, solche Leukoverbindungen zu bilden. Als Reduktionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

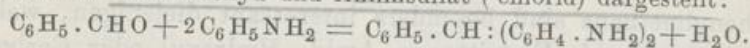
Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt häufig schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiss, Leukomethylenblau),

in der Triphenylmethangruppe langsamer und oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Leukanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen des salzsauren Salzes für sich oder mit concentrirter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

1. (Amido- und) Diamidotriphenylmethan-gruppe.

p-Amidotriphenylmethan ist synthetisch durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol und nachfolgende Reduction, sowie aus Benzhydrol und Anilin darstellbar. Grosse Prismen, Sm.-P. 84°. Das zugehörige **Carbinol** ist farblos, seine Salze roth; dieselben färben die thierische Faser nicht.

p-Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5-CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:



Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen, blauvioletten Farbstoff (Benzalviolett). Durch Methylierung geht die Base über in

Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*, $C_6H_5-CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink, Phosphoroxychlorid oder entwässerter Oxalsäure dargestellt wird (S. 454; O. Fischer A. 206, 103). Weisse Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwerthige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5 \cdot C(OH)-[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (resp. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällen ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf, beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Salze hervor (Erklärung s. S. 459).

Das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat dieser Base bilden den werthvollen Farbstoff **Bittermandelölgrün** (*Malachitgrün*, *Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche, grüne Tafeln. Derselbe ist auch direct durch Erhitzen von Benzotrchlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das **Brillantgrün** ist die correspondirende Aethylverbindung.

Ferner kennt man Diäthyl*di*benzyl-etc.-verbindungen, deren Sulfosäuren werthvolle Säurefarbstoffe sind: **Säuregrün** etc.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man Nitroderivate des (Leuko-) Malachitgrüns.

Das diesen analoge *p*-Nitrodiamidotriphenylmethan, $C_6H_4(NO_2)-CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, kann man aus *p*-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduction in Paraleukanilin über.* Durch Reduction der isomeren *m*- und *o*-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datiren von 1861 an. Die chemische Constitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. 194, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. 11, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom *m*-Tolyldiphenylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie als *Para*verbindungen („Pararosanilin“, weil aus Anilin und *Para*toluidin dargestellt; „Pararosolsäure“).

Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, und *Leukanilin*, $C_{20}H_{21}N_3$, entstehen durch Reduction der zugehörigen Trinitroverbindungen, sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanolins resp. Rosanolins (ersteres auch durch die des *p*-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weisse oder röthliche, flockige Niederschläge gefällt und krystallisiren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 203° resp. 100°. Sie bilden als dreiwertige Basen farblose, krystallisirbare Salze.

Pararosanolin, $C_{19}H_{19}N_3O$, und *Rosanilin*, $C_{20}H_{21}N_3O$, sind die den Fuchsinfarbstoffen zu Grunde liegenden Basen.

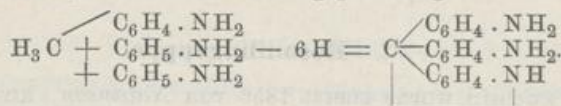
Darstellung. In der Technik wird zur Fuchsin Darstellung entweder ein Gemenge von Anilin mit *p*- (und *o*-) Toluidin durch syrupförmige Arsensäure oxydirt, oder ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Couper*). Statt des Nitrobenzols kann auch Nitrotoluol Anwendung finden.

Statt der Arsensäure können zur Oxydation auch dienen: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat u. s. f.

Lässt man in dem Oxydationsgemisch das *o*-Toluidin weg, so entsteht Pararosanolin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

Reines Anilin, für sich oxydirt, bildet gar kein Fuchsin, sondern indulinartige Producte (s. Indulin).

Es erklärt sich dies dadurch, dass zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkerne übernimmt („Methankohlenstoff“); bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der Bildungsgleichung:



Pararosanilin bzw. Rosanilin entstehen ferner durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan (S. 451) mit Anilin bzw. o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels; B. 25, 302.

Eigenschaften. Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie krystallisieren aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche sich an der Luft röthen. Sie sind dreiwertige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Trisdiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

Salze. Die Salze des Rosanilins und Pararosanilins:

Fuchsin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$, **salpetersaures Rosanilin**, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3(\text{NO}_3)$, **essigsäures Rosanilin** etc. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinroth gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind die Krystalle prächtig metallisch-grün, cantharidenglänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd complementären Farbe. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Lösung des Fuchsins wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, **fuchsin-schweflige Säure**, entsteht. Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettroth gefärbt wird (s. S. 144; B. 21, R. 149 etc.).

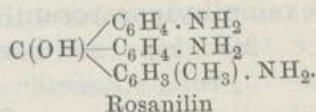
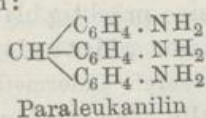
Ausser den obigen Salzen existiren auch saure Salze, z. B. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl} + 3\text{HCl}$ (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissociiren.

Umsetzungen. Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf 200° wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Ueberhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 452; B. II, 1434), Ammoniak und Phenol. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 451) und o-Toluidin (B. 16, 1928; 19, 107; 22, 988).

Die *Griess'sche* Reaction liefert aus Pararosanilin Triphenylcarbinol (B. 26, 2225).

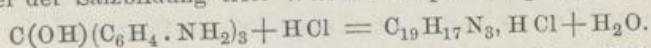
Constitution. Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Ueberführung des Leukanilins (durch Diazotirung) in Tolyldiphenylmethan und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (*E.* und *O. Fischer*, s. o.).

Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidotolyldiphenylmethan. Die zugehörigen Farbstoffbasen sind die entsprechenden Carbinole, z. B. das Rosanilin = Triamidotolyldiphenylcarbinol. Die drei Amidogruppen sind nach S. 457 synthetisch einführbar. Sie sind auf die drei Benzolreste gleichmässig vertheilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd (S. 457) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:

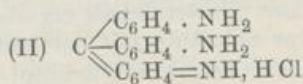
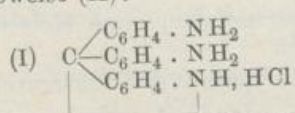


Die drei *Amidogruppen* stehen zum Methankohlenstoff in *Parastellung*. Dies ergibt sich: 1) aus der Ueberführbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzophenon; 2) aus dem Nachweis, dass das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon überführbar ist (B. 12, 1466); 3) aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100), welche erweist, dass auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidogruppe die Parastellung einnimmt.

Bei der Salzbildung tritt Wasserabspaltung ein:



Die Farbstoffe enthalten daher eine eigenthümliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung, siehe Formel (I), welche an die ältere Chinonformel erinnert („*chinoide Bindung*“); gleichberechtigt und etwas einfacher ist die der neueren Chinonformel entsprechende Schreibweise (II):



salzsaures Pararosanilin

Die analoge Wasserabspaltung beobachtet man auch bei der Salzbildung der Malachitgrünbase, hier jedoch erst in der Wärme, wie sich daraus ergibt, dass sie sich in kalten Säuren farblos löst, und die intensive Färbung der Salze erst beim Erwärmen der Lösung hervortritt.

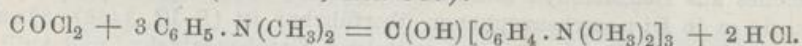
Die Rosanilinsalze etc. werden von *Rosenstiehl* (1880) als *Carbinol-ester* aufgefasst, z. B. salzsaures Pararosanilin als $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3 \text{C} \cdot \text{Cl}$. *Homologe* und *Isomere* des Rosanilins s. S. 457; B. 15, 1453; 24, 553.

Säurefuchsin, Fuchsin S ist eine Sulfosäure des Fuchsins und ein werthvoller *Säurefarbstoff* (zieht in schwachsaurem Bade auf Wolle und Seide auf).

Derivate des Rosanilins.

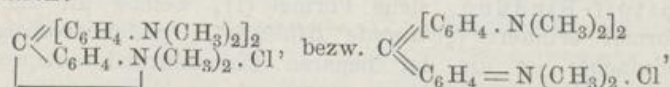
1) *Methylirte Rosaniline* (*Hofmann, Lauth*).

Die rothe Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl oder Aethyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des **Hexamethylpararosanilins** haben eine prächtig blauviolette Nüance. Man kann zur Darstellung dieser „**Methylviolette**“ entweder 1) fertiges Rosanilin methyliren (durch Chlormethyl etc.), oder 2) statt des Anilins methylirtes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen Pararosanilinderivate), oder endlich 3) Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. 17, Ref. 339):



In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön krystallisirt („**Krystallviolett**“), während die nach 1) und 2) dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa- mit (rotherem) Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylrosanilins hat offenbar die Constitution:



indem zur Wasserabspaltung das Wasserstoffatom eines Molecüls angelagerter Salzsäure mit verwendet wird.

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also nur noch sich addiren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{Cl}$ ist ein grüner, als **Methylgrün** (Lichtgrün) bezeichneter Farbstoff.

Aehnlich dem Krystallviolett sind die hexasubstituirten Rosaniline, welche neben Methyl- oder Aethyl-*Benzylgruppen* enthalten; ihre Sulfosäuren bilden werthvolle Farbstoffe: **Säureviolett** etc.

2) *Phenylirte Rosaniline*. Durch successiven Eintritt von Phenyl, C_6H_5 , in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

Triphenylrosanilin ist ein schöner, blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau“). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenylirtem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau“ (Spritblau) ist ein Pararosanilinderivat. Der Methankohlenstoff kann auch mittelst Formaldehyd geliefert werden.

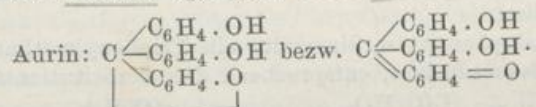
Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl- α -naphthylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau B.**

Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfurirung wasserlöslich und stellen dann die **Alkaliblau**, **Wasserblau**, **Lichtblau** etc. des Handels vor.

3. Trioxytriphenylmethan, $CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$ (Auringruppe).

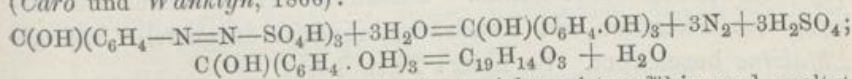
Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin**, $C_{19}H_{14}O_3$, und die **Rosolsäure**, $C_{20}H_{16}O_3$:



Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „basische“, sondern „schwach saure“ Farbstoffe (Phenolfarbstoffe), zudem von weit geringerem Werth.

Sie entstehen aus den Diazoverbindungen des Pararosanilins (Aurin) bzw. Rosanilins (Rosolsäure) (S. 458) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):



(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die Constitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff auf 125° , und aus Phenol mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure bei 130 bis 150° (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind schöne, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existirt, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln). Sonderbarer Weise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduction entstehen die Leukverbindungen, **Leukaurin**, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_3$, und **Leukorosolsäure**, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3] \cdot \text{OH})$, farblose Nadeln von Phenolcharakter. Ueberhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, und Phenol, Ueberhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Das im Buchenholztheer enthaltene **Pittakall**, *Eupitton*, ist ein hexamethoxyirtes Aurin, $\text{C}_{19}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6\text{O}_3$.

4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

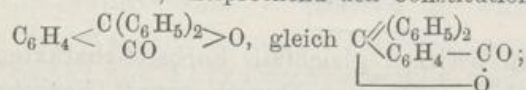
(Vgl. *Baeyer*, A. 183, 1; 202, 36.)

Triphenylmethan-o-carbonsäure, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$.

Farblose Nadeln, Sm.-P. 162°. Entsteht durch Reduction des Phtalophenons (s. u.) und giebt durch Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

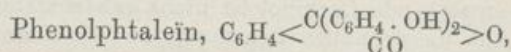
Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$. Das Anhydrid dieser Säure, **Phtalophenon** genannt, wird durch Erhitzen von Phtalylechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen (A. 202, 50) und bildet Blättchen vom Sm.-P. 115°. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig; ihre Salze entstehen durch Auflösen des Anhydrids in Alkalien.

Das Phtalophenon ist einerseits ein Triphenylmethan-, andererseits ein Phtalsäurederivat, entsprechend den Constitutionsformeln:

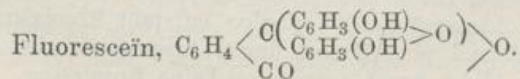


es ist als Diphenylphtalid (Phtalid s. S. 436) zu betrachten.

Phtalophenon ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe von Derivaten, welche aus ihm durch Eintritt von Hydroxyl (oder auch von Amid) hervorgehen. Dieselben werden durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid dargestellt und als *Phtaleine* bezeichnet. So liefert Phenol das



und Resorcin in analoger Weise und unter gleichzeitiger Abspaltung eines Molecüls Wasser aus den zwei eintretenden Resorcinresten das



Constitution dieser Verbindungen: vgl. a. *Bernthsen*, Chem. Ztg. 1892, 1956; ferner B. 26, 172; 28, 44, 397, 428; 29, 131, 139 ff.

Derartige Phtaleïne gehen als Oxy-Phtalophenone durch Reduction in Oxyderivate der Triphenylmethancarbonsäure über, welche als „Phtaline“ bezeichnet werden, z. B. das Phenolphtaleïn in Dioxytriphenylmethancarbonsäure, $\text{CH} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (=Phenolphtalin). Die Phtaline sind farblos und als Leukoverbindungen der Phtaleïne zu betrachten.

Unter den Phtaleïnen befinden sich viele technisch werthvolle Farbstoffe, so die Eosine (*Caro, Baeyer* 1871).

Phenolphtaleïn, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure auf 115 bis 120°. Entsteht auch aus Diphenylphtalid, indem man dies nitriert, die beiden eingetretenen Nitrogruppen zu Amidogruppen reducirt und diese durch Diazotirung in Hydroxyl verwandelt (Ann. 202, 68). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön rother Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indicator; s. B. 17, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetyl**derivat. Constitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

Phenolphtalin reducirt (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtaleïn zurückeroxydirt wird.

Fluoran, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3$, früher als Phenolphtaleïnanhydrid betrachtet, entsteht als Nebenproduct bei der Phenolphtaleïnschmelze und ist die Muttersubstanz der Fluoresceïne. Constit. B. 25, 1385, 2118.

Fluoresceïn, *Resorcin-phtaleïn*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrothes bis dunkelrothes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, in Alkali mit rother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reducirbar zum Phtalin „Fluorescin“. Durch Brom entsteht **Tetrabromfluoresceïn**, rothe Krystalle, dessen Kaliumsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$, den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Viele Abkömmlinge des 1, 3 - Dioxybenzols bilden in analoger Weise fluorescirende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte etc. Phtalsäuren anwenden, so dass eine ganze Reihe von gelbrothen bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettrothen Eosinen (Tetrabromdijodeosin etc.), gleich **Erythrosin**, **Rose de Bengale**, **Phloxin** etc. darstellbar ist. Bemerkenswerth ist, dass auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure) fluoresceïnartige Körper bilden können.

Ersetzt man im Fluorescein die beiden Hydroxyle der Resorcindereste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das (Tetraäthyl-) **Rhodamin**, $C_{20}H_{13}O_3[N(C_2H_5)_2]_2$, einen prächtig fluorescirenden, rothen, basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 399, vgl. a. Formorhodamin).

Gallein, $C_{20}H_{10}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger, als das normale Phtalein des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin**, $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch concentrirte Schwefelsäure in das „Phtalidin“, Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das „Phtalidein“, Coerulein, $C_{20}H_8O_6$, einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (s. d.). Näheres: A. 209, 249.

XXIX. Dibenzylgruppe.

Uebersicht.

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ Tolan
$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ Desoxybenzoïn	$C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$ Hydrobenzoïne	
$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$ Benzoïn	$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ Benzil	

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 452), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste $C_6H_5CH_2$ — (Benzyl) verketteten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Tolyphenylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52° , unzersetzt flüchtig.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $C_{14}H_{12}$, wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten.