

dig dasselbe Verhalten, wie ich im Eingange für das von mir dargestellte beschrieb, und wurde also als eine Absorption von Ozon (und Sauerstoff) ohne nachweisbare Mengen von salpetriger, Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd erkannt.

Die quantitative Bestimmung gab mit zwei Proben verschiedener Sendungen folgende Resultate:

	Wasser-Vol.	$\alpha$	$\omega$	$t$	$t'$	Gefund. Ozon
Vers. 1	319,0 Cbc.	0,00104	1	52,0	36,5	0,00305
Vers. 2	325,0 -	—	1	47,4	33,0	0,00283

1000 Cbc. dieses käuflichen Ozonwassers enthielten daher:

Vers. 1 . . 0,00955 Grm. Ozon = 4,45 Cbc. bei 0° und 0°,75,  
 - 2 . . 0,00871 - - - = 4,06 - - - -

### 139. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CVII; in der Sitzung vom 13. Mai vorgez. von Hrn. A. W. Hofmann.)

#### II. Safranin.

Während wir mit den blauen Farbstoffen beschäftigt waren, welche sich durch die Einwirkung der aromatischen Monamine auf das Azodiphenyldiamin bilden, wurde unsere Aufmerksamkeit einem schönen rothen Theerpigmente zugelenkt, welches schon seit mehreren Jahren unter dem Namen Safranin im Handel vorkommt und sich nachgerade als Surrogat für Safflor in der Baumwollen- und Seidenfärberei eingebürgert hat. Das Safranin ist bis jetzt einer eingehenden Prüfung nicht unterworfen worden und da dieser wichtige Farbstoff, soweit die allerdings sehr unvollständigen Angaben über seine Darstellung reichen, ebenfalls von den aromatischen Azodiaminen abstammen schien, so haben wir denselben mit in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

Ausgangspunkt unserer Arbeit war die Substanz, wie sie im Handel vorkommt. In grösserer Menge ist sie von der Firma Tillmanns in Crefeld bezogen worden. Eine andere Probe von Safranin hat uns Hr. Dr. J. Wolf freundlichst zustellen wollen, eine dritte endlich verdanken wir unserem Freunde Hrn. Charles Girard in Paris. Die beiden erstgenannten Proben wurden uns als fabrikmässig

erhaltene Produkte bezeichnet. Die letztgenannte war von Hrn. Girard selbst dargestellt worden.

Das Safranin kommt im Handel entweder in fester Form oder als *Pâte* vor. In fester Form bildet es ein gelbrothes Pulver, in welchem die Untersuchung neben reichlichen Mengen von kohlensaurem Kalk und Kochsalz das Chlorhydrat einer färbenden Base zu erkennen giebt,

Aus dem rohen Safranin lässt sich mit Leichtigkeit der eigentliche Farbstoff abscheiden. Man braucht nur das Handelsprodukt mit siedendem Wasser zu erschöpfen; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser beim Verbrennen keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Bei diesen Operationen erleidet aber das Salz zusehends Veränderung; mit jeder Krystallisation wird es löslicher und minder krystallinisch. Diese Veränderungen werden durch das Austreten von Salzsäure aus dem Salze bedingt. In der That zeigten die in successiven Krystallisationen erhaltenen Produkte einen sich stetig verringern den Chlorgehalt; so enthielt das Produkt der dritten 8.48 p. C., das der vierten Krystallisation nur 7.46 p. C. Chlor. Auch entstand auf Zusatz von Salzsäure zu den Mutterlaugen alsbald wieder eine krystallinische Fällung. Diese Unbeständigkeit des Chlorhydrats, und, wie schon jetzt bemerkt werden mag, der Safranin-Salze im Allgemeinen hat der Untersuchung dieser Körper grosse Schwierigkeiten in den Weg gelegt und namentlich auch die Schärfe der analytischen Resultate wesentlich beeinträchtigt. Um ein normales Salz zu erhalten, musste die siedende Flüssigkeit bei der letzten Krystallisation stets mit Salzsäure angesäuert werden.

*Chlorhydrat des Safranins.* Beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in feinen Krystallen von röthlicher Farbe ab; eine nicht unerhebliche Menge aber bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wie in reinem Wasser löst sich das Salz auch in Alkohol, in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte; in Aether ist es unlöslich, ebenso in concentrirten Salzlösungen. Die Alkohol-lösung hat wie die wässrige eine intensiv rothgelbe Farbe; sie zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche einigermassen an die des Magdalaroths erinnert. Auf Zusatz von Aether wird die alkoholische Lösung gefällt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes hat zu folgenden Zahlen geführt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
C	68.82	—	—	68.23	—	—	—	—	—	68.51	—	—
H	6.09	—	—	6.15	—	—	—	—	—	6.21	—	—
N	—	15.34	—	—	15.04	—	15.14	—	—	—	—	—
Cl	—	—	10.23	—	—	10.35	—	9.88	9.90	—	9.60	10.01

Noch mag bemerkt werden, dass die Präparate, welche zu diesen Analysen gedient haben, Produkte sechs verschiedener Darstellungen waren. Die Versuchs-Zahlen I—III, IV—VI, VII—VIII, IX, X—XI und endlich XII beziehen sich je auf eine Darstellung.

An diesen Zahlen lassen sich zwei Formeln berechnen, nämlich



deren berechnete Werthe nahezu gleich gut mit den gefundenen Mittelzahlen übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Theorie.			Theorie.		Mittel der Versuche.
$C_{20}$	240	68.09	$C_{21}$	252	69.14	68.52
$H_{21}$	21	5.96	$H_{21}$	21	5.76	6.15
$N_4$	56	15.88	$N_4$	56	15.36	15.17
Cl	35.5	10.07	Cl	35.5	9.74	9.98
	<u>352.5</u>	<u>100.00</u>		<u>364.5</u>	<u>100.00</u>	<u>99.82</u>

Wir waren Anfangs unschlüssig, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug einzuräumen sei. Die Annahme von 20 Kohlenstoffatomen in dem Moleküle des Farbstoffs hatte etwas Verlockendes, allein die Werthe der zweiten Formel schmiegen sich offenbar den Versuchszahlen besser an. Es waren zumal die niedrigen Stickstoffzahlen, während doch die volumetrische Methode stets einen Ueberschuss ergibt, welche die Wahl der zweiten Formel geboten haben würden, selbst wenn die später zu erwähnenden Versuche über die Darstellung nicht weitere Anhaltspunkte für dieselbe geliefert hätten.

*Platinsalz des Safranins.* Die bei der Untersuchung des Chlorhydrats erhaltenen Zahlen werden durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt. Letzteres erhält man durch Fällung einer warmen Lösung des salzsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Platinchlorid und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, weil reines Wasser eine zersetzende Wirkung übt. Das Platinsalz bildet ein krystallinisches gelbrothes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist.

In Wasser suspendirt und bei der Siedetemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert es langsam Platinsulfid, während unverändertes Chlorhydrat in Lösung geht. Die Analyse eines bei 100° getrockneten Salzes führte zu Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Platinprocente	18.48	18.52	18.69.

*Freie Base.* Um noch einige andere Salze des Safranins zu gewinnen, war es nöthig, die freie Base darzustellen. Als wir zuerst

mit dem neuen Farbstoff bekannt wurden, versuchten wir begreiflich, im Hinblick auf die Eigenschaften der aromatischen Farbammoniake im Allgemeinen die Base durch Alkalien aus dem Chlorhydrat zu fällen. Allein Ammoniak bringt unter keinerlei Bedingungen einen Niederschlag hervor; Natronlauge bewirkt nur in concentrirtester Lösung eine Fällung, welche sich auf Zusatz von Wasser alsbald wieder auflöst; diese Fällung ist offenbar nichts anderes als durch entstandenes Kochsalz oder concentrirte Natronlauge unlöslich gewordenes Chlorhydrat. Das freie Safranin ist in Wasser löslich und es blieb daher nichts anderes übrig, als die Base durch Behandlung des Chlorhydrats mit Silberoxyd in Freiheit zu setzen. Man erhält auf diese Weise eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, im feuchten Zustande von denen des Chlorhydrats kaum zu unterscheidende Krystalle liefert. Bei 100° getrocknet, nimmt die freie Base einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz an. Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung liefert auf Zusatz von Salzsäure alsbald wieder das krystallisirte Chlorhydrat. Wir sind leider nicht im Stande gewesen, das freie Safranin im Zustande vollendeter Reinheit zu gewinnen; die Lösung hält immer etwas Chlorsilber zurück, welches sich mit dem krystallisirenden Produkt ausscheidet. Man erkennt diese fremde Beimischung beim Verbrennen der Base, wobei eine kleine Menge feuerbeständigen Rückstandes hinterbleibt. Wird das Chlorhydrat aus der freien Base zurückgebildet, so ist dem sich ausscheidenden Salze soviel Chlorsilber beigemischt, dass sich bei der Analyse ein etwas vermehrter Chlorgehalt herausstellt. Die Chlorbestimmung in einem auf diese Weise gewonnenen Chlorhydrat ergab 10.8 statt 9.74 pCt. Chlor. Für die Darstellung anderer Salze, des Nitrats z. B., kann aber das freie Safranin ohne Schwierigkeit benutzt werden.

*Nitrat des Safranins.* Man gewinnt dieses Salz mit Leichtigkeit, wenn man die heisse, wässerige Lösung der freien Base mit einem Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure versetzt. Beim Erkalten schießt das Salz in schönen rothbraunen Nadeln an, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich aber reichlich in siedendem Wasser lösen. Auch in kaltem Alkohol löst sich das Salz erheblich leichter als in Wasser. Das Nitrat ist entschieden weniger löslich als das Chlorhydrat; eine mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällte Lösung giebt mit Salpetersäure noch einen Niederschlag.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Nitrats führt zu der Formel



welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie.		Versuch.				
			I	II	III	IV	V
C <sub>21</sub>	252	64.45	64.25	—	63.36	—	64.15
H <sub>21</sub>	21	5.37	5.79	—	5.88	—	5.97
N <sub>6</sub>	70	17.90	—	18.03	—	17.80	—
O <sub>3</sub>	48	12.28	—	—	—	—	—
	<u>391</u>	<u>100.00</u>					

Die Analysen beziehen sich auf Salze von drei verschiedenen Darstellungen. Für I und II, und ebenso für V, war das Salz umkrystallisirt worden, für III und IV ward der krystallinische Niederschlag verwendet, wie er durch Fällung der heissen Lösung der freien Base mit Salpetersäure entsteht. Möglich, dass der etwas niedrige Kohlenstoffgehalt von einer geringen Menge anhängender Salpetersäure herrührt.

*Pikrat des Safranins.* Wir haben schliesslich auch noch das Pikrat untersucht. Man erhält es ohne Weiteres auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure zu der Mutterlauge des Chlorhydrats oder Nitrats und Waschen des gebildeten Niederschlages mit Wasser. Das Pikrat bildet braunrothe Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die Analyse führt ungezwungen zu einer Zusammensetzung, welche der aus der Untersuchung des Chlorhydrats, des Platinsalzes und des Nitrats für das Safranin abgeleiteten Formel entspricht, nämlich zu dem Ausdruck:



	Theorie.		Versuch.
C <sub>27</sub>	324	58.17	57.79
H <sub>23</sub>	23	4.13	4.48
N <sub>7</sub>	98	17.59	—
O <sub>7</sub>	<u>112</u>	<u>20.11</u>	—
	557	100.00	

Wir haben für den Augenblick keine weiteren analytischen Daten zu bieten. Es mögen indessen noch einige Salze, welche wir dargestellt haben, kurz erwähnt werden.

Das *Bromhydrat des Safranins* schlägt sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung der Base als krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Fällung nieder, welche in kaltem Wasser so schwerlöslich ist, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit fast ungefärbt erscheint. In siedendem Wasser ist es löslich, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. Noch mag erwähnt werden, dass sich auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des Chlorhydrats ein röthlicher krystallinischer Niederschlag bildet, welcher

in kaltem Wasser schwerlöslich ist, sich aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt. Auf diese Weise werden Krystallnadeln erhalten, welche im reinen Zustande metallisch-grünen Glanz zeigen. Sie sind bis jetzt nicht analysirt worden.

Das *Jodhydrat* verhält sich, was Darstellung und Eigenschaften anlangt, ganz ähnlich wie das Bromhydrat.

Das *Sulfat des Safranins* ist ein ziemlich lösliches Salz; nur in ganz concentrirter wässriger Lösung der Base entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder in Gestalt feiner Nadeln ausscheidet. Das Oxalat verhält sich ähnlich, ist jedoch etwas schwerer löslich als das schwefelsaure Salz. Mit Essigsäure giebt die freie Base keinen Niederschlag; beim freiwilligen Verdunsten indessen scheidet sich ein schwach krystallinisches Acetat aus.

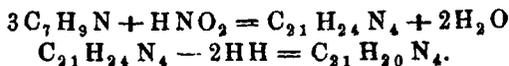
Sämmtliche Salze des Safranins zeigen eine sehr charakteristische Reaction. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und besser noch von Schwefelsäure zu den Lösungen derselben verwandelt sich die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in eine schön violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliesslich in Lichtgrün überzugehen. Beim langsamen Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser beobachtet man diese Farbenercheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Es versteht sich von selbst, dass wir uns im Laufe der Untersuchung mehrfach mit der Darstellung des Safranins beschäftigt haben, es mag indessen gleich bemerkt werden, dass unsere Versuche nach dieser Richtung hin nur spärliche Ergebnisse geliefert haben. Ueber die fabrikmässige Gewinnung des Safranins liegen bis jetzt nur wenige Angaben vor. Nach einer von Mené \*) veröffentlichten Vorschrift erhält man das Safranin durch successive Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure und Arsensäure. Dies ist auch, wie uns Hr. C. Girard mittheilt, im Wesentlichen die Methode, nach der er bei Darstellung des uns übersendeten Produktes gearbeitet hat. Wir verdanken überdies Hrn. Girard die Notiz, dass sich zur Darstellung des Safranins vorzugsweise die hochsiedenden Aniline eignen.

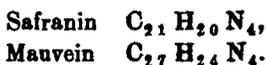
Wir haben nach einiger Uebung das Safranin mit allen Eigenschaften des im Handel vorkommenden nach diesem Verfahren erhalten. Die Ausbeute ist aber immer eine sehr geringe gewesen, indem stets grosse Mengen unerquicklicher Nebenprodukte entstanden. Am Befriedigendsten waren noch die Ergebnisse, wenn als Oxydationsmittel Chromsäure angewendet wurde. Wenn nun aber auch unsere Versuche bis jetzt eine zweckmässige Darstellungsmethode

\*) Mené, aus *Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle*. Feb. 29, 1873 in *Chem. news*. Vol. XXV, 215.

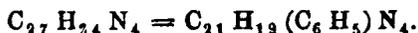
nicht ergeben haben, so scheinen sie doch über die eigentliche Quelle des Safranins willkommenen Aufschluss zu liefern. Aus reinem Anilin haben wir bei Anwendung der oben angedeuteten Methode Safranin nicht erhalten können, ebenso wenig aus starrem Toluidin. Auch eine Mischung von reinem Anilin und starrem Toluidin hat uns kein Safranin geliefert; wohl aber haben wir dasselbe jedes Mal erhalten, wenn wir reines flüssiges Toluidin vom Siedepunkte  $198^{\circ}$  für den Versuch verwendeten. Das Safranin erscheint demnach unzweifelhaft als Toluidinderivat; und die Formel  $C_{21}H_{20}N_4$ , zu welcher die Analyse geführt hat, steht, was zumal die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Safraninmoleküle anlangt, mit der Bildung dieses Körpers in erwünschtem Einklange. Bei dieser Bildung würden, wie dies ja auch bei dem Zustandekommen des Rosanilins und der ihm zur Seite stehenden Farbammoniake der Fall ist, 3 Mol. Monamin zu einem Atomcomplex zusammentreten, indem 3 Wasserstoffatome durch 1 Stickstoffatom ersetzt, und 4 weitere Wasserstoffatome durch Oxydation hinweggenommen werden.



Ein Blick auf die Safraninformel mit ihren 4 Stickstoffatomen erinnert lebhaft an die Zusammensetzung, welche Hr. Perkin dem von ihm entdeckten Mauvein zuschreibt.



Man könnte sich versucht fühlen, das Mauvein für phenylirtes Safranin zu halten.



Thatsache ist, dass das Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und dass Safranin und Mauvein unter dem Einflusse concentrirter Säuren nahezu dieselben Farbenreactionen zeigen. Ferner soll sich nach einer von Hrn. Perkin\*) schon vor mehreren Jahren veröffentlichten Notiz Safranin als Nebenprodukt bei der Darstellung von Mauvein erzeugen.

Annäherungen, wie sie sich in den angeführten Formeln darstellen, dürfen indessen nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bis jetzt ist der aus dem Safranin entstehende violette Farbstoff nicht näher charakterisirt worden. Auch auf die gleichen Farbenreactionen, welche beide Basen mit Säuren zeigen, dürfte nicht allzu viel Gewicht gelegt werden, da auch die methylyrten Rosaniline bei der Behandlung mit Säuren zunächst blau und dann grün

\*) Perkin: Proc. R. Inst. G. B. V. 572.

werden. Ferner ist es zweifelhaft, ob die von Hrn. Perkin bei der Mauveinbereitung als Nebenprodukt erhaltene Base wirklich dasselbe Safranin ist, welches wir untersucht haben, insofern ihn die Analyse zu einem wesentlich anderen Ausdruck, nämlich zu der Formel  $C_{13}H_{18}N_4$ , geführt hat. Endlich dürfte auch die Mauveinformel noch keineswegs über allen Zweifel festgestellt sein; wenigstens scheint Hr. Perkin \*) in neuester Zeit der Formel



vor der früher von ihm veröffentlichten



den Vorzug zu geben.

Die hier angedeuteten Beziehungen verdienen gleichwohl eine gründlich experimentale Prüfung. Wir hoffen bei der Fortsetzung unserer Arbeit über das Safranin auf diese Fragen zurückzukommen.

## Correspondenzen.

### 140. A. Henninger, aus Paris den 10. Juni 1872.

Academie, Sitzung vom 27. Mai.

Hr. Boussingault hat das Eisen im Blute, Fleische, in den Haaren und Federn verschiedener Thiere und in verschiedenen Nahrungsmitteln bestimmt. Die Abhandlung enthält fast ausschliesslich Zahlenresultate, die anzugeben zu weit führen würde. Ich erwähne nur, dass das Fleisch einer grossen Schnecke fast dieselbe Menge Eisen enthält, als das Ochsenfleisch (ersteres 0,0036 pCt., letzteres 0,0048 pCt.). Das weisse Blut der Weichthiere enthält daher wahrscheinlich dieselbe Menge Eisen, wie das rothe Blut der Wirbelthiere.

Hr. A. Wurtz legte der Academie seine Arbeit über den neuen Aldehydalkohol, das Aldol  $C_4H_8O_2$  vor. Dem früher erwähnten füge ich folgendes zu: Dichte bei  $0^\circ$  1,1208, bei  $16^\circ$  1,1094, bei  $49^\circ,6$  1,0816. Brechungscoefficient für die Natriumlinie 1,458.

Erhitzt man Aldol auf  $100^\circ$  mit dem dreifachen Gewichte wasserfreier Essigsäure, so erhält man zwei Acetate, von denen das eine in luftverdünntem Raume bei  $100^\circ$  siedet und die Zusammensetzung  $C_4H_7O$  ( $C_2H_3O_2$ ) besitzt. Das zweite geht zwischen  $150$  und  $160^\circ$  über und scheint nach den Analysen das Diacetat des Crotonaldehyds  $C_4H_6$  ( $C_2H_3O_2$ ), zu sein.

Salpetersäure oxydirt das Aldol mit grosser Energie, und es bilden sich neben Oxalsäure mehrere noch nicht untersuchte Säuren.

\*) Perkin: Loc. cit. 569.