

87. R. Nietzki: Ueber die Farbstoffe der Safraninreihe.

(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Safranin war vor fast 11 Jahren Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung der HHrn. A. W. Hofmann und A. Geyger¹⁾. Seit der Publikation dieser Arbeit, welcher wir hauptsächlich die Kenntniss der Zusammensetzung dieses interessanten Farbstoffes verdanken, sind nur einige kurze Notizen über den Gegenstand erschienen.

Hr. O. N. Witt²⁾ theilte zuerst eine in der Technik angewandte Bildungsweise des Safranins »durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Monaminen« mit.

Bindschedler³⁾ machte über diese Methode etwas genauere Angaben und dehnte dieselbe auf einige alkylsubstituirte Diamine und Monamine aus. Hr. Witt hat neuerdings in einer Abhandlung über die Indophenolfarbstoffe⁴⁾ auch die Safraninbildung etwas ausführlicher besprochen. Durch Oxydation eines Gemenges von 1 Molekül Paraphenylendiamin mit 2 Molekülen Anilin stellt dieser Chemiker ein Safranin dar, welches als das erste Glied dieser Farbstoffreihe angesehen werden muss, und widerlegt dadurch selbst die von ihm früher ausgesprochene Ansicht⁵⁾, dass in dem damals allein bekannten Safranin der Toluolreihe eine Methylgruppe die bindende Rolle spiele.

Witt stellt Safraninfarbstoffe durch Oxydation von 1 Molekül des Paradiamins mit 2 Molekülen Anilin oder Orthotoluidin dar, und fand ferner, dass (entgegen der Beobachtung Bindschedler's) nur ein Molekül dieser Monamine durch Paratoluidin ersetzt werden kann, eine Thatsache, welche meine eigenen Versuche bestätigten.

Witt hat ferner beobachtet, dass man die Diamine durch solche Körper ersetzen kann, welche bei der Reduktion in Jene übergehen, wie z. B. die Dichlorchinonimide oder die Nitrosoderivate tertiärer Basen. Da diese Körper selbst wenig Sauerstoff-entziehend wirken, so reagieren sie ohne Oxydationsmittel direkt auf die Monamine.

Als Oxydationsmittel diente mir in allen Fällen Kaliumbichromat, welches in heisser, neutraler Lösung zur Verwendung kam. Das Safranin ist dabei das Produkt einer zweiten Reaktionsphase.

Bei kalter Oxydation entstehen nämlich Körper von blauer, grüner oder violetter Farbe, welche sehr unbeständiger Natur sind und schon

¹⁾ Diese Berichte V, 526.

²⁾ Diese Berichte XII, 939.

³⁾ Diese Berichte XIII, 207.

⁴⁾ Journ. of Chem. Indust. 1882.

⁵⁾ Diese Berichte X, 876.

beim Erhitzen theilweise in Safranine übergehen. Ich habe obige Versuche etwas weiter ausgedehnt und folgende Thatsachen constatirt:

Paraphenylendiamin giebt safraninartige Körper: 1) mit 2 Molekülen Anilin, Ortho- oder Metatoluidin, 2) mit 1 Molekül Anilin, Ortho- oder Metatoluidin und 1 Molekül Paratoluidin, 3) mit 1 Molekül Mono- oder Dimethylanilin und 1 Molekül eines primären Monamins beliebiger Stellung; nicht aber mit sekundären oder tertiären Basen, oder mit Paratoluidin allein.

Alkoholreste in der einen Amidogruppe des Diamins ändern nichts an der Reaktionsfähigkeit desselben, das gewöhnliche Dimethylparaphenylendiamin (aus Nitrosodimethylanilin) bildet, wie Bind-schedler fand, Safraninfarbstoffe. Das symmetrische, in beiden Ammoniakresten substituirte Diäthylparaphenylendiamin,



zeigt dagegen dieses Verhalten nicht.

Man erhält letzteren Körper nach gütiger Privatmittheilung des Hrn. Nölting durch Erwärmen von 1 Molekül Paraphenylendiamin mit 2 Molekülen Bromäthyl. Aus dem entstehenden Basengemenge wird die obige Substanz in Gestalt des Nitrosamins isolirt. Man verwandelt das entstandene Bromhydrat am besten durch Freimachen der Base, Ausschütteln mit Aether und Absättigen mit Salzsäure in das Chlorhydrat. Wird dieses in saurer Lösung mit einem Nitritüberschuss versetzt, so geht beim Ausschütteln mit Aether das Nitrosamin,



in Lösung. Alle übrigen Basen bilden dagegen basische Nitrosoderivate, welche sich nicht ausschütteln lassen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, unter Zusatz von Ligroin, wurde das Nitrosamin in graugelben, bei 90° schmelzenden Blättchen erhalten. Saure Zinnchlorürlösung führte es beim Erwärmen leicht in das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin über, welches ich bisher nur in Form des Chlorhydrats in Händen hatte.

Ich habe schliesslich noch eine Bildungsweise der Safranine beobachtet, welche einen weiteren Aufschluss über die Constitution derselben zu geben versprach: Das Paradiamidodiphenylamin, welches ich zuerst unter den Reduktionsprodukten des Anilinschwarz¹⁾ auffand und später gemeinschaftlich mit Hrn. Witt²⁾ aus dem entsprechenden Dinitrodiphenylamin darstellte, bildet Safranine, wenn es mit dem gleichen Molekül eines primären Monamines von beliebiger Stellung zusammen oxydirt wird. Mit sekundären oder tertiären Monaminen konnten dagegen keine Safraninkörper erhalten werden.

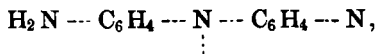
¹⁾ Diese Berichte X, 1098.

²⁾ Diese Berichte XI, 1399.

Da obigem Diamidodiphenylamin ohne Zweifel die Constitutionsformel $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{---} \text{NH}$ zukommt, so ist die Annahme berechtigt, dass auch im Safranin zwei Monaminreste mit ihren Benzolkernen an ein Stickstoffatom gebunden sind. Man könnte sich ja das Diamidodiphenylamin als Paraphenylendiamin denken, in welchem ein Amidwasserstoff durch einen Anilinrest substituirt ist.

Die weiter unten bewiesene Thatsache, dass durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin, ein Tetraäthylsafranin entsteht, spricht für die Existenz zweier Amidogruppen im Safraninmolekül, und es liegt die Vermuthung nahe, dass dieses die Amidogruppen des Diamidodiphenylamins sind.

Diese Annahme findet dadurch Bestätigung, dass letztere Base nur mit primären Monaminen Safranin giebt, weitere ersetzbare Wasserstoffatome somit nicht mehr vorhanden zu sein scheinen. Das einfachste Safranin enthält somit ohne Zweifel eine Gruppe



an welche der Rest eines primären Monamins irgendwie angelagert ist. Bei der Safraninbildung aus Paradiaminen greift demnach das eine Stickstoffatom des Letzteren in den Benzolkern des Monamins ein, und zwar in Bezug zur Amidogruppe in die Parastelle. Die Parastellung ergibt sich aus der Thatsache, dass von den beiden Monaminen mindestens in einem diese Stelle unbesetzt sein muss. Da nun das Diamidodiphenylamin auch mit Monaminen von besetzten Parastellen Safranin giebt, so müssen wohl in ersterer Base selbst beide Amidogruppen in der Parastellung zum Bindestickstoff stehen.

Ich habe nun zunächst versucht, durch eingehenderes Studium der nach erwähnten Reaktionen entstehenden Körper weiteres Material herbeizuschaffen. An Stelle der von Bindschedler dargestellten methylirten Safranine untersuchte ich meist die Aethylderivate, da die Analyse bei diesen mit grösserer Sicherheit auf die Zusammensetzung schliessen lässt, als bei jenen.

Phenosafranin.

Der von Witt zuerst dargestellte¹⁾ und mit obigem Namen belegte Körper entsteht durch Oxydation von 2 Molekülen Anilin mit 1 Molekül Paraphenylendiamin oder von gleichen Molekülen Anilin und Paradiamidodiphenylamin. Der Körper unterscheidet sich in der Farbnuance sehr wenig von seinen Homologen, den Safraninen des

¹⁾ Nach gütiger Privatmittheilung hatte Hr. Witt bereits ein Präparat dieses Körpers auf die Pariser Weltausstellung 1878 geschickt.

Handels, zeichnet sich vor diesen jedoch durch die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze aus.

Die Analyse dieses Körpers war in so fern von Interesse, als hier die Möglichkeit vorlag, über die Zahl der darin vorhandenen Wasserstoffatome definitiv zu entscheiden.

Hofmann und Geyger entschieden sich nicht mit völliger Sicherheit zwischen den Formeln $C_{20}H_{20}N_4$ und $C_{21}H_{20}N_4$ für das von ihnen untersuchte Safranin. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen existiren nun aber Safranin mit 20 und mit 21 Kohlenstoffatomen, und beide sind wohl im käuflichen Farbstoff enthalten.

Beide Formeln unterscheiden sich aber im relativen Wasserstoffgehalt.

War die erste Formel richtig, so müsste das höhere Homolog $C_{21}H_{22}N_4$, das Phenosafranin somit $C_{18}H_{16}N_4$ zusammengesetzt sein. Im anderen Falle hätte jedoch das Phenosafranin die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_4$.

Das Chlorhydrat des Phenosafranins bildet cantharidengrüne, flache Nadeln, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Ein Zusatz von Salzsäure scheidet das Salz aus der Lösung fast völlig ab. Die Analyse des Chlorhydrats, welches erst bei 130° völlig wasserfrei wurde, entschied zu Gunsten der Formel $C_{18}H_{16}N_4 \cdot HCl$.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{18}H_{15}N_4Cl$	$C_{18}H_{17}N_4Cl$	I.	II.	III.	IV.
C	66.97	66.56	66.20	66.16	66.45	— pCt.
H	4.65	5.23	5.50	5.61	5.20	— »
N	17.36	17.25	—	—	—	— »
Cl	11.00	10.94	—	—	—	11.20 »

Die Analyse III. wurde im offenen Rohr mit Sauerstoffgas ausgeführt, weshalb hier das übliche Wasserstoffplus fortfällt.

Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich, und fast noch schöner krystallisirend. Es wurde durch doppelte Zersetzung des ersteren mit Silbernitrat dargestellt. In verdünnter Salpetersäure ist es fast unlöslich.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{18}H_{15}N_5O_3$	$C_{18}H_{17}N_5O_3$	
C	61.91	61.54	61.46 pCt.
H	4.29	4.84	5.12 »

Das Sulfat bildete lange stahlblaue Nadeln.

Wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so fiel ein rother, käsiger Niederschlag aus, der sich nach

wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelte. Dieses Platinsalz wurde bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{18}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$		
Pt	20.04	19.86 pCt.

Das Phenosafranin zeigt das der ganzen Körperklasse zukommende Verhalten gegen concentrirte Säuren: starke Schwefelsäure färbt es grün, etwas verdünntere Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure dagegen blau. Offenbar beruht dieser Farbenwechsel auf der Existenz von ebensoviele verschiedenen Salzen, welche mit Ausnahme des einsäurigen, rothen, unbeständig sind. Das eine Säuremolekül wird jedoch sehr energisch festgehalten, und die einsäurigen Salze selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzt. Das Safranin stellt sich hierin den Ammoniumbasen an die Seite, obwohl hier, bei Abwesenheit aller Alkylreste von einer eigentlichen Ammoniumgruppe kaum die Rede sein kann.

Ich versuchte zunächst das Phenosafranin zu acetyliren. Da die freie Base schwer zugänglich ist, mengte ich das Chlorhydrat mit trockenem Natriumnitrat und erhitze mit einem Essigsäureanhydridüberschuss zum Sieden des letzteren.

Die zu Anfang rothe Lösung nahm ziemlich rasch eine gelbbraune Färbung an, und gleichzeitig schieden sich metallisch glänzende, braune Blättchen ab. Die Masse wurde mit verdünntem Weingeist gewaschen, welcher die Krystalle ungelöst zurückliess.

Der Körper war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, und nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Das Resultat der Analyse war so lange etwas räthselhaft, bis ich durch Zufall den Chlorgehalt der Substanz entdeckte. Der Körper ist das Chlorhydrat des Diacetylsafranins und besitzt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	64.65	64.49	65.0	—	— pCt.
H	5.11	5.14	5.22	—	— »
N	13.71	—	—	13.99	— »
Cl	8.69	—	—	—	8.30 »

Ich habe ebenso das entsprechende Jodhydrat aus dem jodwasserstoffsäuren Safranin dargestellt.

Der Jodgehalt bestätigte ebenfalls die Formel $C_{22}H_{21}N_4O_2J$.

	Berechnet	Gefunden
J	25.50	25.40 pCt.

Aus den basischen Eigenschaften des Diacetylsafranins geht die interessante Thatsache hervor, dass die im Safranin enthaltene, stark basische Gruppe bei der Acetylierung nicht angegriffen wird. Das salzsaure Diacetylsafranin löst sich in schwacher, alkoholischer Natronlauge mit violetter Farbe und wird daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden. Augenscheinlich wird ihm durch das Alkali die Säure entzogen.

Erwärmen mit starker Lauge oder mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es in Safranin und Essigsäure.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung von Phenosafranin mit verdünnter Natriumnitritlösung, so geht die rothe Farbe derselben allmählich in eine blaue über. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein blauer Niederschlag, der, ähnlich wie beim Safranin selbst, zuerst amorph ist, und sich dann plötzlich in schöne, lange Nadeln verwandelt. Letzteren ist stets noch eine andere Krystallform beigemischt, und die erhaltenen Platinzahlen stimmten wenig scharf mit einander überein. Bessere Resultate gab mir das Goldsalz, welches feine, grünlichgraue Nadeln bildet. Der Goldgehalt der schwefelsäuretrocknen Substanz zeigte, dass hier an das Safraninmolekül 2 Moleküle Goldchlorid gebunden waren, und ich glaubte schon, dass hier zwei Amidgruppen in Diazogruppen verwandelt worden wären.

War es nun aber schon bei der Diazotirung des Safranins aufgefallen, dass hier nur ein Molekül Natriumnitrit nöthig war, um die rothe Farbe in eine blaue zu verwandeln, so zeigte die Zusammensetzung des Goldsalzes, sowie die daraus beim Erhitzen abgespaltene Stickstoffmenge noch deutlicher, dass hier nur eine Diazogruppe gebildet sei.

Das Goldsalz besass die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$, entsprach somit einem Diazokörper: $C_{18}H_{14} \cdot \begin{matrix} N_3HCl \\ N:::NCl \end{matrix}$.

	Berechnet	I.	II.	Gefunden	
				III.	IV.
Au	40.16	39.91	40.01	40.00	— pCt.
N	7.15	—	—	—	7.53 »

Beim Kochen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure entweichen annähernd 2 Atome Stickstoff.

	Berechnet für N ₂	Gefunden
N	2.85	2.76 pCt.

Da das Safranin, welches für sich einsäurig ist, durch Einführung einer Diazogruppe zweisäurig wird, so kann man daraus schliessen, dass die salzbildende, starkbasische Gruppe des Safranins hier ebenso wenig angegriffen wird, wie bei der Acetylierung. Diese Gruppe,

welche sich weder acetylire, noch diazotiren lässt, kann aber offenbar keine Amidogruppe sein. Interessant ist es, dass die Salze dieser zweisäurigen Diazoverbindung des Safranins die blaue Farbe zeigen, welche auch den zweisäurigen (labilen) Salzen des Safranins selbst zukommt. Es führte mich dieser Umstand zur Darstellung des zweimal diazotirten Safranins, welches ich zwar nicht isoliren konnte, an dessen Existenz aber kaum zu zweifeln ist. — Löst man Safranin in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht die grüne Lösung des vermuthlich dreisäurigen Salzes. Wird diese Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass die grüne Farbe eben beginnt in eine blaugraue umzuschlagen, darauf mit Eis gekühlt und vorsichtig eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumnitrit im Ueberschuss zugesetzt, so behält die Flüssigkeit nach dem Verdünnen ihre grüne Farbe bei. Der grüne Körper besitzt alle Eigenschaften einer Diazoverbindung, und es unterliegt keinem Zweifel, dass hier die zweite Amidogruppe des Safranins in Reaction gezogen ist. Die Unbeständigkeit der Substanz verhinderte eine genauere Untersuchung.

Da die zweisäurige Diazoverbindung blaue Lösungen bildet, also dem unbeständigen blauen Salz entspricht, so ist es wohl anzunehmen, dass die vorliegende grüne Diazoverbindung dem grünen, dreisäurigen Safraninsalz entspricht. Wurde der blaue Diazokörper mit Wasser aufgeköcht, so entstand ein grauvioletter, noch basischer Farbstoff, dessen Chlorhydrat in Wasser löslich, daraus durch Salzsäure gefällt wird. Durch Zersetzung des Diazokörpers mit Alkohol entsteht ein fuchsinrother Farbstoff. Beide Körper habe ich nicht im, für die Analyse genügend reinen Zustande in Händen gehabt.

Der grüne Diazokörper gab Zersetzungsprodukte, welche keinen Farbstoffcharakter mehr zeigten.

Diäthylsafranin.

Oxydirt man das aus Nitrosodiäthylanilin dargestellte Diäthylparaphenylendiamin bei Gegenwart von 2 Molekülen Anilin, so entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, dessen Chlorhydrat in schönen, grünschillernden Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz, welches gleichfalls grüne Nadeln bildet, zeigte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{16}H_{14}N_4(C_2H_5)_2HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	17.86 pCt.

Oxydirt man in derselben Weise ein Gemenge von 1 Molekül Paraphenylendiamin mit 1 Molekül Diäthylanilin und 1 Molekül Anilin, so entsteht ein Körper, welcher in der Farbnuance dem obigen sehr ähnlich, mit demselben jedoch nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Letzteres ergibt sich aus der viel grösseren Löslichkeit des Chlorhydrats, namentlich in salzsäurehaltigem Wasser.

Das Platinsalz, welches dem vorigen ähnlich ist, bestätigte die Formel $(C_{22}H_{25}N_4Cl)PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	18.30 pCt.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die beiden isomeren Diäthylsafranine, von denen ich das erste mit α , das zweite mit β bezeichnen will, sehr ähnlich ein.

Die mit Natriumacetat gemischten Chlorhydrate gingen in violette Körper über, welche ein nur geringes Färbevermögen besaßen und in alkoholischer Lösung (im Gegensatz zur Ursabstanz) nicht fluorescirten.

Das Chlorhydrat des noch basischen Acetylderivats der α -Modification ist in Wasser leicht löslich und wird daraus durch Kochsalz, in Gestalt braunschillernder Nadeln, abgeschieden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Essigsäure und Diäthylsafranin gespalten, welches letzteres leicht an der Fluorescenz der mit Alkohol versetzten Lösung zu erkennen ist.

Die Zusammensetzung des Platinsalzes bestätigte die Vermuthung, dass hier nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

	Ber. für $(C_{18}H_{13}(C_2H_5)_2N_4 \cdot C_2H_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	16.63	16.61 pCt.

Die β -Modification verhielt sich der vorigen ganz ähnlich. — Wurde die salzsäurehaltige Lösung des α -Diäthylsafranins mit Natriumnitrit versetzt, so färbte sich dieselbe grünlichblau. Der entstandene Körper zeigt die Eigenschaften einer Diazoverbindung. Platinchlorid bildet ein in hübschen, fast schwarzen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse zu der Formel



führte.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	25.82	25.53	25.42 pCt.

Der Körper entspricht somit dem obigen blauen Diazosafranin und hat wie dieses einen zweisäurigen Charakter angenommen. Das β -Diäthylsafranin zeigt fast genau dieselben Erscheinungen, obwohl hier der Diazogruppe eine andere Stellung zukommen muss. Das kupferschillernde Platinsalz ergab 25.90 Pt anstatt 25.82.

Wie zu erwarten, liess sich aus keinem der beiden Diäthylsafranine eine grüne Diazoverbindung erhalten, obwohl beide mit Schwefelsäure grüne Salze bilden.

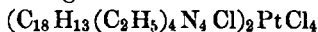
Es ist dadurch bewiesen, dass bei Bildung dieses grünen Diazokörpers beide Amidogruppen beteiligt sind, denn sonst würde das Besetzen der einen oder anderen dieser Gruppen die Bildung derselben nicht verhindern.

Tetraäthylsafranin.

Oxydirt man ein Gemenge gleicher Moleküle Diäthylparaphenylen-diamin, Diäthylanilin und Anilin, so entsteht ein Farbstoff, der sich von dem vorigen durch eine viel violetttere Nüance auszeichnet. Noch reiner erhält man denselben, wenn man, wie Bindschedler bei Darstellung des entsprechenden Methylderivats gethan hat, das grüne Oxydationsprodukt aus den erstgenannten Basen (vergl. weiter unten) unter Zusatz von etwas Bichromat in wässriger Lösung mit salzsaurem Anilin erhitzt.

Der Farbstoff bildet ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat, dagegen ein schwieriger lösliches, sehr schön krystallisirendes Chlorzinkdoppelsalz. Letzteres bildet goldglänzende grössere Blättchen. Auf Wolle und Seide erzeugt der Farbstoff eine violette Nüance, auf letzterer mit schöner Fluorescenz. Für die technische Verwendung ist der Körper zu wenig lichtecht.

Das Platinsalz bestätigte die Zusammensetzung:



Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Pt	16.25	16.21	16.30 pCt.

Das Tetraäthylsafranin wird weder von salpetriger Säure noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen, ein Beweis, dass hier alle angriffsfähigen Gruppen besetzt sind. Trotzdem hat es nichts von seinem starken Basencharakter verloren: Gegen concentrirte Säure zeigt es noch die charakteristischen Safraninreaktionen.

Alle durch Alkoholreste substituirten Safranine, ebenso die Aethyl-derivate zeigen ferner die Eigenschaft wie das Safranin selbst, bei der Reduktion sehr leicht oxydirbare, der Indigküpe analoge Leukokörper zu bilden.

Zwischenprodukte der Safraninbildung.

Wie schon oben bemerkt, sind die Safranine das Produkt einer zweiten Reaktionsphase. Bewirkt man die Oxydation in der Kälte, so entstehen meist blau- oder grüngefärbte Körper, welche sehr veränderlicher Natur sind, und sich beim Erwärmen unter Bildung von Safranin zersetzen.

Ein offenbar zu dieser Klasse gehöriger, ziemlich beständiger Körper ist das Toluylblau von Witt¹⁾. Dasselbe enthält nach

¹⁾ Diese Berichte XII, 931.

den Untersuchungen dieses Chemikers zwei Wasserstoffatome mehr als das dazu gehörige Safranin, das Toluylenroth.

Ebenso stellt Bindschedler¹⁾ einen ziemlich beständigen grünen Körper durch Oxydation eines Gemenges von Dimethylparaphenylen-diamin mit Dimethylanilin dar. Der Umstand, dass letztere Basen für sich kein Safranin bilden können, trägt augenscheinlich zur Beständigkeit des Körpers bei. Nach Bindschedler entsteht der Körper aus 2 Molekülen Dimethylanilin und 1 Molekül des Diamins.

Die Substanz bildet ein sehr schön krystallisirendes, ebenfalls schon von Bindschedler beschriebenes Chlorzinkdoppelsalz, welches sich in reinem Wasser leicht mit grüner Farbe löst. Diese Farbe wird durch Alkalien in ein schönes Blau, durch Säure in ein schmutziges Violett umgeändert. Erhitzt man die saure Lösung, so wird sie unter starker Chinonbildung entfärbt.

Versetzt man die Lösung des Zinkdoppelsalzes mit Jodkaliumlösung, so scheiden sich prachtvoll grüne Nadeln eines Jodürs ab. Dasselbe ist ziemlich leicht in reinem Wasser löslich, schwer löslich in Jodkaliumlösung. Es wurde deshalb durch Lösen in Wasser und Fällen mit Jodkaliumlösung gereinigt, schliesslich mit möglichst wenig Wasser, dann mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gewaschen.

Die lufttrockne Substanz konnte bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden, während die feuchte sich unter Chinonbildung zersetzt.

Die Analyse zeigt, dass hier, entgegen der Bindschedler'schen Ansicht, gleiche Moleküle Dimethylanilin und Dimethylphenylendiamin in Reaktion getreten waren.

Das Jodid zeigte die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_3J$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	50.39	50.00	—	—	— pCt.
H	5.25	5.27	—	—	— »
N	11.02	—	11.66	—	— »
J	33.33	—	—	33.79	33.37 »

Das Platinsalz entsprach der Formel: $C_{16}H_{21}Cl_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden.
Pt	29.62	29.37 pCt.

Die Base war somit gegen Platinchlorid zweisäurig, gegen Jodwasserstoff nur einsäurig.

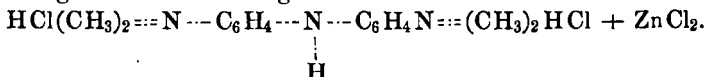
Reducirende Agentien führen den Körper in eine Leukobase über. Zur Darstellung derselben wurde das grüne Zinkdoppelsalz in stark saure Zinnchlorürlösung eingetragen, so lange es sich unter sofortiger Entfärbung löste. Wurde die Lösung durch Schwefelwasserstoff ent-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 207.

zinnt und eingedampft, so schossen farblose, lange Nadeln eines Zinkdoppelsalzes an, welche durch Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Chlorzink gereinigt wurden. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel:

		$C_{16}H_{23}N_3Cl_2 + ZnCl_2$			
Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	41.38	41.55	—	—	— pCt.
H	4.96	5.40	—	—	— »
N	9.05	—	9.70	—	— »
Cl	30.60	—	—	31.04	— »
Zn	14.00	—	—	—	13.61 »

Die Entstehung des Körpers lässt vermuthen, dass die ihm zu Grunde liegende Base ein Tetramethyldiamidodiphenylamin sei, und dass obigem Salz mithin folgende Constitution zukäme:

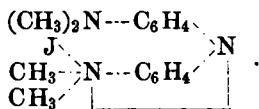


Träfe diese Voraussetzung zu, so müsste das blaue Oxydationsprodukt aus Anilin und Paraphenylendiamin bei der Reduktion in Diamidodiphenylamin übergehen. Es wurde deshalb eine eiskalte Lösung des Basengemisches mit chromsaurem Kali oxydirt, dann mit einem Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und unter allmählichem Zusatz von Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt. Wurde die filtrirte und etwas durch Eindampfen concentrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so krystallisirte das sehr charakteristische Sulfat des Diamidodiphenylamins heraus.

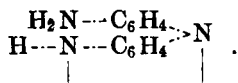
Die aus dem mehrfach umkrystallisirten Salz abgeschiedene Base schmolz bei 158° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen Diamidodiphenylamins.

Danach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Leukobase des grünen Körpers ein Tetramethyldiamidodiphenylamin ist. Durch Oxydation wird es wieder in den grünen Körper übergeführt. Dieser enthält zwei Wasserstoffatome weniger und gehört offenbar zu den Imidkörpern. Durch Oxydation des Diamidodiphenylamins entsteht ein blauer Körper, welcher offenbar dem grünen analog ist. Jodkalium bewirkt in der Lösung desselben ebenfalls die Abscheidung eines sehr schön krystallisirenden Jodhydrats, welches sich jedoch sehr schnell zersetzt. Es liegt nun sehr nahe, dass hier den beiden Amidgruppen je ein Wasserstoffatom entzogen wird, und die beiden Imidgruppen in eine chinonartige Bindung treten. Es ist nun nicht anzunehmen, dass bei dem Tetramethyldiamidodiphenylamin dieser Wasserstoff den Methylgruppen entzogen wird, ich glaube vielmehr, dass das grüne Jodid ein Jodmethylat ist, wie ja überhaupt die meisten grünen Farbstoffe Am-

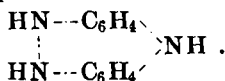
moniumgruppen enthalten. Der Umstand jedoch, dass das Jodid nur ein Jodatom enthält, macht es unwahrscheinlich, dass beide Amidgruppen in Angriff genommen wären. Ich glaube vielmehr annehmen zu müssen, dass dem Körper folgende Constitution zukommt:



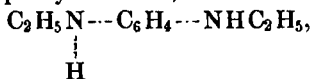
Das Produkt aus Diamidodiphenylamin wäre alsdann:



Käme letzterem Körper die Constitution

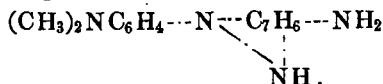


zu, so müsste der *erstere* noch ein zweites Jodatom oder doch ein Hydroxyl an einer Methylgruppe tragen, denn da das andere Stickstoffatom nur einen ersetzbaren Wasserstoff besitzt, wären die beiden Methylgruppen an demselben nur durch Annahme einer zweiten Ammoniumgruppe erklärlich, welche dem Körper auf jeden Fall einen zweibasischen Charakter verleihen würde. Die Thatsache, dass das symmetrische Diäthylphenylendiamin,



keinen derartigen Körper bildet, zeigt ferner, dass der beide Kerne bindende Stickstoff keinen ersetzbaren Wasserstoff trägt.

Offenbar sind diese Körper dem Toluylenblau von Witt analog, welchem demnach folgende Constitutionsformel zukäme:



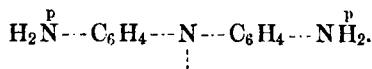
Der grüne Körper geht beim Erhitzen mit salzsaurer Anilinlösung, offenbar unter Reduktion eines Theiles, in das Bindschedler'sche Tetramethylsaffranin über.

Ob der blaue Körper, welcher durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin entsteht, dem Oxydationsprodukte des Diamidodiphenylamins identisch ist, oder ob sich hier sogleich 2 Anilinreste anlagern, wage ich nicht zu entscheiden. Ersterer gab, soweit ich ihn von der Mutterlauge zu trennen vermochte, beim Erhitzen stets Safranin, das Produkt aus Diamidodiphenylamin jedoch erst auf Zusatz von Anilinsalzen. Beide Produkte sind einander sehr ähnlich, und es ist wohl möglich, dass hier der oben beschriebene

Körper eine Verbindung mit Anilin eingeht, wie dieses die Chinone und die Nitrosokörper thun. Bei der Reduktion giebt das letztere Produkt Diamidodiphenylamin, auch wenn ein Ueberschuss von Anilin angewandt wurde.

Theorie der Safraninfarbstoffe.

Aus den vorliegenden Thatsachen geht hervor, dass in den Safraninfarbstoffen zwei amidirte Reste durch ein Stickstoffatom verkettet sind, und dass letzteres zu den beiden Amidogruppen in der Parastellung steht. Das einfachste Safranin enthält mithin die Gruppe:



den Rest des Paradiamidodiphenylamins. Dass die bindende Stickstoffgruppe keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält, geht aus dem Umstande hervor, dass die Base $\text{C}_2\text{H}_5\text{HN---C}_6\text{H}_4\text{---NH}\text{C}_2\text{H}_5$ zur Safraninbildung ungeeignet ist. Das vierte Stickstoffatom scheint ebenfalls an keinen ersetzbaren Wasserstoff gebunden zu sein, denn Diamidodiphenylamin giebt weder mit Di- noch mit Monomethylanilin einen Safraninfarbstoff, ebenso wenig Paraphenyldiamin mit 2 Mol. dieser Basen. Ausser den beiden Amidogruppen enthält nun das Safranin eine sehr stark basische, den Ammoniumgruppen analoge Gruppe.

Dieselbe kann weder acetylirt werden, noch wird sie von salpetiger Säure angegriffen.

Diese Gruppe kann nur aus einem oder aus beiden letzterwähnten Stickstoffatomen gebildet sein. Die Bildung des leicht oxydirbaren Leukokörpers lässt nun ziemlich sicher vermuthen, dass diese beiden Stickstoffatome unter einander verbunden sind und dass bei der Reduktion eine Wasserstoffaddition an den gelösten Bindestellen stattfindet.

Es fragt sich nun weiter, in welcher Weise der dritte Benzolrest mit dem Molekül vereinigt ist. Er könnte, wie die beiden anderen, an demselben Stickstoff angelagert sein, andererseits wäre auch eine blossе Stickstoffverkettung möglich.

Letztere Annahme wird aber durch die grosse Beständigkeit des Safranins gegen Reduktionsmittel unwahrscheinlich gemacht.

Eine Bindung zweier Stickstoffatome wird erfahrungsgemäss bei der Reduktion gelöst; nach Analogie der Azokörper würde das Molekül zerfallen und Diamidodiphenylamin und Anilin würden hier die wahrscheinlichen Spaltungsprodukte sein.

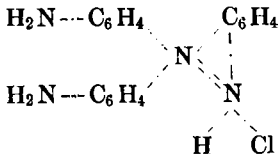
Das Safranin wird jedoch zunächst nur in den obigen Leukokörper übergeführt, erst bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure erleidet es Zersetzung.

Leider konnte ich bis jetzt aus den entstehenden Zersetzungsprodukten keinen einheitlichen Körper isoliren, sie oxydirten sich an der Luft wieder sehr schnell, geben jedoch kein Safranin, sondern einen gelbbraunen Farbstoff.

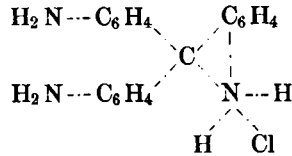
Es ist danach wohl die Annahme gerechtfertigt, dass hier drei Benzolkerne durch ein Stickstoffatom verkettet sind. Das Safranin ist alsdann ein Derivat des Triphenylamins, und es tritt hier eine auffallende Analogie mit dem Rosanilin, als einem Derivat des Triphenylmethans, hervor. Hier sind drei Benzolkerne durch einen vierwerthigen Kohlenstoff vereinigt, dessen freie Valenz in den Rosanilinsalzen an Stickstoff gebunden ist, dort vermittelt der Stickstoff diese Bindung, und muss, da er noch mit dem anderen Stickstoffatom verbunden ist, fünfwerthig sein.

Es konnte nun nicht nachgewiesen werden, ob das freie Safranin gleich dem Rosanilin ein Hydroxyl enthält, da seine Reindarstellung bisher nicht gelang. Ein Repräsentant dieser Klasse, das Toluylenroth von Witt, erwies sich jedoch als wasserfrei.

Die nachstehende Konstitutionsformel für das Safranin, welche der Fischer'schen Rosanilinformel durchaus analog ist, würde nach meiner Ansicht den vorliegenden Thatsachen am besten Rechnung tragen:

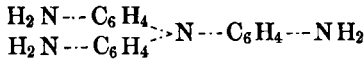


Safraninchlorhydrat.



Rosanilinchlorhydrat.

Das durch Lösung der doppelten Stickstoffbindung und Eintreten von Wasserstoff gebildete Leukosafranin würde ein Triamidotriphenylamin



sein, während das Leukoanilin ein Triamidotriphenylmethan ist.

Rosanilin und Safranin zeigen ferner die gemeinsame Eigenschaft, dass sie trotz ihrer grösseren Anzahl von Amidgruppen, nur einbasische Salze von beständigem Charakter bilden.

Zum Schluss möchte ich noch eine Beobachtung mittheilen, welche die Beziehungen des Safranins mit einer anderen Farbstoffklasse wahrscheinlich macht.

Erhitzt man Phenosafranin mit der 3—4 fachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf circa 170°, so entsteht, unter Austritt von Ammoniak, ein Körper, welcher die auffallendste Aehn-

lichkeit mit Anilinschwarz, und zwar mit dem niedriger oxydirten (dem sogenannten Emeraldin) zeigt. Ich habe diese Thatsache bis jetzt noch nicht eingehend genug verfolgt, um die Identität beider Körper bestimmt behaupten zu können, hoffe jedoch bei Gelegenheit auf diese Versuche zurück zu kommen.

88. Oscar Jacobsen: Notiz über die Phosphorescenz des Schwefels.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte wurden von K. Heumann Beobachtungen über die Phosphorescenz des in niedriger Temperatur sich oxydierenden Schwefels mitgetheilt. Auch ich hatte vor einiger Zeit einen Schüler veranlasst, die bei dieser Art der Verbrennung sich bildenden Produkte näher zu untersuchen, da der dabei auftretende eigenthümliche Geruch die Entstehung einer noch unbekanntes niedrigen Oxydationsstufe des Schwefels anzudeuten schien. Es wurde indess, wie von Heumann, ausser der schwefligen Säure kein fassbares Oxydationsprodukt erhalten. Ueberrascht wurde ich hingegen durch die von Heumann ausgesprochene Meinung, dass die Phosphorescenzerscheinung selber, die ich für eine ganz allgemein bekannte gehalten hatte, bisher stets übersehen worden sei. Eine Durchsicht der betreffenden chemischen Litteratur zeigte mir, dass in der That in den meisten neueren Lehrbüchern die Phosphorescenz des Schwefels keine Erwähnung findet. Dass sie aber keineswegs überall mit Still-schweigen übergangen wird, mögen die folgenden Citate beweisen, die sich vermuthlich noch sehr wesentlich würden vermehren lassen: Gren. Handb. d. Chem. II. Aufl. 1, S. 353. — Hermbstädt. Experimental-chemie II. Aufl. 1, S. 339. — Berzelius, Lehrb. d. Chemie IV. Aufl. 1, S. 211. — Schützenberger, Traité de Chim. 1, p. 425. — Mulder, Journ. pr. Chem. 91, S. 112. — Joubert, Compt. rend. 78, p. 1853. (Daraus im Jahresber. 1874, S. 147. — Naturforscher 1874, S. 408. — Dictionn. de Chim. 2, p. 1601.)

Im täglichen Leben wurde früher die Phosphorescenzflamme des Schwefels besonders häufig und sehr schön an den jetzt fast ganz ausser Gebrauch gekommenen einfachen Schwefelhölzern wahrgenommen, wenn man diese zum Trocknen in eine etwas zu heisse Ofennische gelegt hatte.