

Die angefangene Untersuchung über Euxanthon selbst habe ich mit Hrn. Breithaupt fortgesetzt. Wir haben eine grössere Anzahl Analysen von *Purée* und von *Jaune indien* ausgeführt. Alle von uns untersuchten Proben von *Jaune indien* (gereinigtem Farbstoff) enthielten neben den euxanthinsäuren Salzen freies Euxanthon und zwar um so mehr, je weniger rein die Farbe und um so geringer der Preis war. Zur Darstellung von Euxanthon eignet sich daher am besten die geringste Sorte von *Jaune indien*. Ausführlich werden wir unsere Analysen, die sich auch auf den Magnesium- und Calcium-Gehalt beziehen, später mittheilen. Ich führe hier nur zum Beweis des Gesagten folgende Zahlen an. Die Buchstaben bedeuten die Marken, mit denen die verschiedenen Sorten *Jaune indien* im Handel bezeichnet werden. Die betreffenden Proben waren von A. Le Franc in Paris bezogen.

	A	D	G
Preis per Kilo	Frcs. 300	160	50
Freies Euxanthon	11.5 pCt.	4.6 pCt.	29.5 pCt.
Gesamtmenge des erhaltenen Euxanths	38.9 »	39 »	58 »

Im *Purée* (rohes *Jaune indien*) fanden wir in zwei Fällen kein Euxanthon, in drei anderen 3—3.8 pCt., während die Gesamtausbeute an Euxanthon 31—42 pCt. betrug.

Genf, Universitätslaboratorium.

172. R. Bindschedler: Ueber gemeinschaftliche Oxydation aromatischer Diamine und Monamine, ein Beitrag zur Kenntniss der Safranine.

(Eingegangen am 31. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Publikation des Hrn. R. Nietzki¹⁾ über die »Farbstoffe der Safraninreihe« veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass demnächst eine ausführliche Abhandlung über denselben Gegenstand unter obigem Titel in den *Annalen der Chemie* zum Abdruck gelangen wird.

Für heute erlaube ich mir der Gesellschaft aus dem Inhalt derselben kurz folgende Thatsachen mitzutheilen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 464.

Die Untersuchung erstreckte sich zunächst auf die Oxydationsprodukte von

1. Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin;
2. Dimethylparaphenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin;
3. Dimethylparaphenylendiamin und Anilin;
4. Paraphenylendiamin und Anilin.

Ausserdem wurden noch dargestellt die Abkömmlinge von Dimethylparaphenylendiamin mit Toluidin, Xylidin, und ferner von Diäthylparaphenylendiamin mit Anilin, Toluidin und Xylidin.

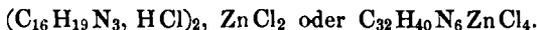
I.

Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin (Dimethylphenylengrün).

Behandelt man ein Molekül Dimethylparaphenylendiamin mit 1 Molekül Dimethylanilin in wässriger, Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit soviel Kaliumbichromat, dass zwei Atome Sauerstoff abgegeben werden können, so scheiden sich nach wenigen Minuten prachtvolle, kupferglänzende Krystalle ab, die zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und endlich mit Aether gewaschen als analysenrein zu betrachten sind.

Der neue Körper, dem ich den Namen Dimethylphenylengrün beilegen möchte, löst sich in Wasser leicht mit grüner Farbe, ist in Alkohol und Aether unlöslich, färbt Seide gelbgrün, erweist sich aber im allgemeinen als sehr vergänglicher Natur.

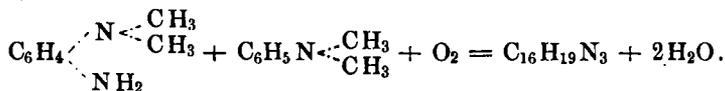
Seine Zusammensetzung lässt sich durch beistehende Formel ausdrücken:



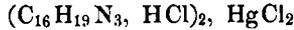
Es wurden nämlich gefunden:

Die Formel verlangt	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C ₃₂ 384 53.70	53.47	53.26	53.59	—	—	—	—	pCt.
H ₄₀ 40 5.59	5.94	5.77	6.17	—	—	—	—	»
N ₆ 84 11.74	—	—	—	—	—	—	—	»
Zn 65 9.09	—	—	—	—	—	9.24	9.35	»
Cl ₄ 142 19.86	—	—	—	19.88	19.82	—	—	»
M 715.								

Die Bildung des Farbstoffes lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ersetzt man bei der Darstellung das Zinkchlorid durch reines Quecksilberchlorid, so wird das ebenfalls hübsch krystallisirende Quecksilberdoppelsalz von der Formel



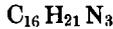
erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Die Formel verlangt			Gefunden			
			I.	II.	III.	VI.
C ₃₂	384	45.17	44.75	—	—	— pCt.
H ₄₀	40	4.70	5.15	—	—	»
N ₆	84	—	—	—	—	»
Hg	200	23.52	—	23.57	—	»
Cl ₄	142	16.70	—	—	16.60	16.69 »
M	850.					

Der neue Farbstoff wird durch verschiedenartige Reduktionsmittel entfärbt und in die zugehörige Leukobase übergeführt, z. B. durch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Es ist mir nach vielen Bemühungen gelungen, mit Hilfe des Quecksilbersalzes die Leukobase im freien, reinen und analysirbaren Zustand darzustellen. Die wässrige Lösung des Quecksilbersalzes wurde nämlich zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, die farblose, filtrirte Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, die Base mit Aether extrahirt und letzterer wieder abdestillirt. Der Rückstand wurde wiederholt aus Ligroin, Petroleum und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und die Leukobase endlich in Form von grossen, quadratischen, tafelförmigen Krystallen von schwach strohgelber Farbe erhalten.

Die analytischen Zahlen sprechen für die Formel



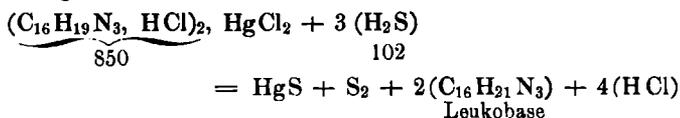
Leukodimethylphenylengrün.

Es wurde gefunden:

Die Formel verlangt			Gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	192	75.29	75.15	— pCt.
H ₂₁	21	8.23	8.37	— »
N ₃	42	16.47	—	16.90 »
M	255.			

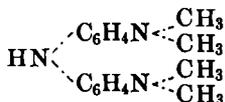
Die grüne Verbindung hat also bei der Reduktion 2 Atome Wasserstoff aufgenommen. Von dieser Thatsache habe ich mich noch besonders mit aller Schärfe dadurch überzeugt, dass eine abgewogene Menge des Quecksilberdoppelsalzes mit einer titrirten Schwefelwasser-

stofflösung in geschlossenem Gefässe reducirt wurde, und wobei sich aus der Menge des verbrauchten Reduktionsmittels nach der Gleichung



die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs genau berechnen liess.

Das Leucodimethylphenylengrün, das seiner Zusammensetzung gemäss einem Tetramethyldiamidodiphenylamin



entspricht, ist ein farbloser oder schwach bräunlichgelber Körper, schmilzt bei 119° (uncorr.) und wird durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel wieder in Grün übergeführt.

Homologe Verbindungen. Wird das Dimethylparaphenylendiamin durch Diäthylparaphenylendiamin ersetzt, so erhält man bei der Oxydation ebenfalls intensiv grüne Lösungen, allein ein Zinkdoppelsalz scheidet sich nicht ab, und der Farbstoff zersetzt sich bald.

Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man bei Gegenwart von Quecksilberchlorid arbeitet, in welchem Falle sich in der Kälte glänzende, kupferrothe Krystalle erhalten lassen; allein in der Wärme werden sie wieder weich und gehen der Zersetzung entgegen.

II.

Umwandlung des Dimethylphenylengrüns in Tetramethylphenylensafranin.

Vermischt man das früher besprochene Zinkdoppelsalz oder das sog. Dimethylphenylengrün mit 1 Molekül essigsäurem Anilin und oxydirt in der Siedehitze mit Kaliumbichromat, so erhält man einen prachtvollen violetten Farbstoff, der in wässriger und noch mehr in alkoholischer Lösung sehr hübsche Fluorescenz zeigt, sich in seinem chemischen Verhalten dem bis jetzt bekannten Safranin vollkommen anschliesst und sich als ein Tetramethylphenylensafranin erweist.

Das salzsaure Salz des neuen Safranins ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und zu analytischen Zwecken sehr ungeeignet. Hingegen krystallisirt die salpetersaure Verbindung ausgezeichnet und lässt sich leicht rein darstellen.

Merkwürdigerweise enthält das salpetersaure Salz ein Molekül Krystallwasser, was bis jetzt bei den andern Safraninen nicht nachgewiesen ist.

Die Ergebnisse der Analysen sprechen für die Formel



Salpetersaures Tetramethylphenylensafranin.

Die Formel verlangt			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{22}	264	62.41	62.38	62.41	— pCt.
H_{25}	25	5.91	6.04	5.97	— »
N_5	70	16.54	—	—	16.63 »
O_4	64	15.13	—	—	— »
M	423.				

Die Krystallbestimmung ergab:

I.	II.	III.
4.27	4.22	4.28 pCt.,

während die Formel verlangt 4.25 pCt.

Um mich von der Richtigkeit der Zusammensetzung noch weiter zu überzeugen, wurde auch das auf 130° erhitzte, wasserfreie Salz $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4, \text{HNO}_3$, verbrannt.

	Verlangt		Gefunden
C_{22}	264	65.18	65.52 pCt.
H_{23}	23	5.67	5.69 »
N_5	70	—	— »
O_3	48	—	— »
M	405.		

Das salpetersaure Tetramethylphenylensafranin ist ein bräunlich-violetter Körper, der oft in millimeterdicken und centimeterlangen Krystallen auftritt. Die Krystalle sind auf der Oberfläche rau und zeigen durchaus keinen Glanz; sie sind auch an beiden Enden zugespitzt, ohne jedoch Pyramidenflächen aufzuweisen. Wie die mikroskopische Untersuchung ergab, rührt die ganze Erscheinung daher, dass bei der Bildung eine ganze Menge kleiner Kryställchen von verschiedener Länge sich an einander lagern.

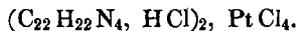
Auch das sehr leicht lösliche salzsaure Salz



wurde schliesslich noch in Untersuchung gezogen.

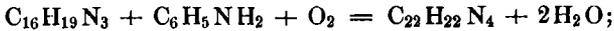
Eine Chlorbestimmung ergab 9.23 pCt. Chlor, während die Formel 9.37 pCt. verlangt.

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so entsteht das in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz

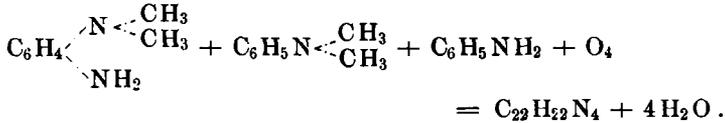


An Platin wurde nämlich gefunden 18.04 pCt., während erforderlich sind 17.95 pCt.

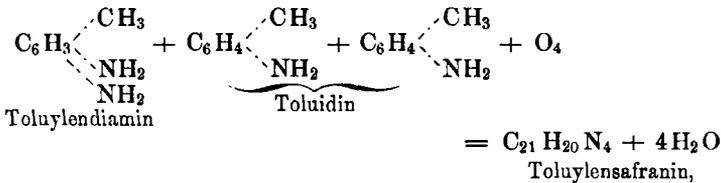
In Anbetracht all der beigebrachten Zahlen können wohl über die Richtigkeit der Formel $C_{22}H_{22}N_4$ keine Zweifel mehr obwalten und bildet sich der Farbstoff nach folgender Gleichung:



oder wenn man vom Dimethylparaphenylendiamin direkt ausgeht, nach der Gleichung:



Diese Resultate stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit den Arbeiten von A. W. Hofmann und M. Geyger ¹⁾, nach welcher letzteren sich das gewöhnliche oder Toluylensafranin, wie ich es nennen möchte, bildet nach der Gleichung:



sie sind aber im Widerspruch mit den Angaben von Hrn. Nietzki, nach welchem die entsprechenden Safranine 2 Atome Wasserstoff mehr enthalten.

Hr. Nietzki stützt sich hauptsächlich auf die Analyse seines Phenosafranins oder meines Phenylensafranins. Nun sind die Safranine im allgemeinen sehr hygroskopisch und nach meinen Beobachtungen das salzsaure Phenylensafranin am allermeisten und es lassen sich dabei die gefundenen Zahlen des Hrn. Nietzki leicht erklären.

Homologe Verbindungen. Substituiert man bei der Umwandlung des Dimethylphenylengrüns in Safranin das Anilin durch Paratoluidin, Orthotoluidin, Xylidin u. s. w., so entstehen ähnliche Farbstoffe, nicht aber mit einem dritten Molekül Dimethylanilin.

III.

Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Anilin. Dimethylphenylensafranin.

Oxydirt man ein Molekül Dimethylparaphenylendiamin und zwei Moleküle Anilin mit Kaliumbichromat, so entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, das Dimethylphenylensafranin $C_{20}H_{18}N_4$.

¹⁾ Diese Berichte V, 526.

Das salzsaure Salz dieses Safranins ist in Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das des früheren und kann daher namentlich aus Alkohol leicht analysenrein erhalten werden.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	Berechnet für die Formel		Gefunden	
	$C_{20}H_{18}N_4, HCl$		I.	II.
C_{20}	240	68.47	68.32	— pCt.
H_{18}	19	5.42	5.64	— »
N_4	56	15.97	—	— »
Cl	35.5	10.12	—	9.96 »
M	350.5.			

Mit diesem Ergebnisse steht auch im Einklang die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes.

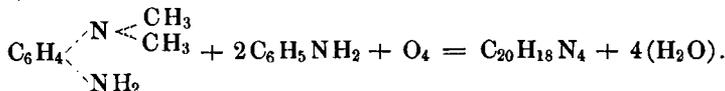
Die Formel $(C_{20}H_{18}N_4, HCl)_2 Pt Cl_4$		Gefunden
verlangt		
Pt	18.91	18.93 pCt.

Für die Feststellung der Zusammensetzung eignet sich noch besser das schwer lösliche salpetersaure Salz $C_{20}H_{18}N_4, HNO_3$.

Bei einer Verbrennung wurden:

	Berechnet für die Formel		Gefunden
	$C_{20}H_{18}N_4, HNO_3$		
C_{20}	240	63.66	63.89 pCt.
H_{18}	19	5.03	5.17 »
N_5	70	18.56	— »
O_3	48	12.73	— »
M	377.		

Also auch hier bildet sich der Farbstoff nach der Gleichung:



Homologe Verbindungen. Auch hier lässt sich das Anilin durch andere Monamine ersetzen, z. B. durch Orthotoluidin, Orthotoluidin und Paratoluidin, nicht aber durch Paratoluidin allein. Das an Stelle von Dimethylparaphenylendiamin verwendete Diäthylparaphenylendiamin giebt in allen Fällen ähnliche Farbstoffe.

IV.

Oxydation von Phenylendiamin und Anilin. Phenylensafranin.

In der eben erwähnten Arbeit von A. W. Hofmann und A. Geyger über Safranin ist die kurze Notiz enthalten, dass es den beiden Forschern nicht gelungen sei, aus reinem Anilin, nach dem dort angegebenen Verfahren, Safranin dazustellen.

Wenn ein solcher Körper überhaupt erhältlich ist, so müsste demselben, nach den bisherigen Auseinandersetzungen zu schliessen, die Formel $C_{18}H_{14}N_4$ zukommen und wäre derselbe als die Muttersubstanz sämtlicher Safranine anzusehen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 3 kg reines Anilin, wie bei der gewöhnlichen Safraninbereitung, mit salpetriger Säure behandelt, nachher mit Zink- und Salzsäure reducirt, mit Kaliumbichromat oxydirt, mit Kalkmilch neutralisirt und schliesslich der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Es wurden so etwa 410 g Farbstoff erhalten, der sich bei der Untersuchung als salzsaures Phenylensafranin erwies.

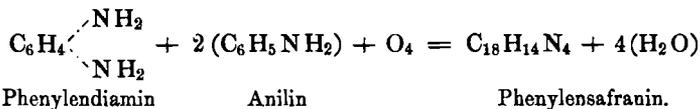


Das salzsaure Phenylensafranin ist, wie früher schon angegeben, ein sehr hygroskopischer Körper und für die Zwecke der Analyse wenig geeignet. Es wurde daher, wie in andern Fällen, das Nitrat dargestellt.

Die Analyse des salpetersauren Salzes lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{14}N_4, HNO_3$		Gefunden
C_{18}	216	61.89	61.76 pCt.
H_{15}	15	4.29	4.46 »
N_5	70	20.05	— »
O_3	48	13.75	— »
M	349.		

Diese Zahlen stimmen mit der Theorie vollständig überein und findet die Farbstoffbildung wie früher in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Phenylendiamin

Anilin

Phenylensafranin.

Das salpetersaure Phenylensafranin ist ein grüner, metallisch glänzender Körper, in Alkohol und Wasser schwer löslich, krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in mikroskopischen, orthorhombischen Blättchen, an denen die makrodiagonalen Ecken häufig grade abgestumpft sind, so dass sie sechseitig erscheinen.

Schliesslich wurde auch noch das Chlorhydrat in Untersuchung gezogen. Eine Chlorbestimmung ergab 10.79 pCt. Chlor, während die Formel $C_{18}H_{14}N_4, HCl$ verlangt 11.00 pCt.

Das durch Fällen mit Platinchlorid erhaltene Platindoppelsalz $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$ zeigte einen Platinegehalt von 19.87 pCt., während die Formel 19.99 pCt. erfordert.

Reduktion der Safranine. Alle Safranine lassen sich bekanntlich durch verschiedenartige Reduktionsmittel entfärben.

Um zu erfahren, wie viel Atome Wasserstoff hierbei aufgenommen werden, wurde eine abgewogene Menge von reinem Phenylensafranin ($C_{18}H_{14}N_4$) bei Abschluss der Luft in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak reducirt und hierbei die beachtenswerthe Thatsache festgestellt, dass beim Uebergang in die Leukoverbindung vier Atome Wasserstoff eintraten. Dem Leukophenylensafranin kommt somit die Formel $C_{18}H_{18}N_4$ zu.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die Zusammensetzung sämtlicher Safranine sich durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ ausdrücken lässt.

In Bezug der Einzelheiten verweise ich auf meine ausführliche Abhandlung.

Basel, den 28. März 1883.

173. C. Schiaparelli und M. Abelli: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

(Eingegangen am 31. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf Diacetylresorcin bestätigen wir vollkommen die Resultate von Typke; nur haben wir die Trennung der Styphninsäure von dem Dinitroresorcin mittelst wiederholter Krystallisationen aus Alkohol ausgeführt, und haben gefunden, dass letztere Substanz bei $214^{\circ}.5$ schmilzt. (Mit demselben Thermometer siedet das Aethylbenzoat bei 215° [die Korrektur der nicht eintauchenden Säule abgerechnet] unter 734 mm Druck.) —

0.2483 g Substanz gaben 0.3277 g CO_2 und 0.0525 g H_2O .

0.2009 g Substanz gaben 24.6 ccm Stickstoff bei 748 mm Druck und 14° Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2O_2H_2$
C	35.99	36 pCt.
H	2.35	2 »
N	14.25	14 »

Wie aus den Resultaten der Analyse ersichtlich, gelingt die Reinigung des Dinitroresorcins auch vollkommen durch unsere Methode; wir erkennen jedoch an, dass sie mit dem Typke'schen Verfahren (d. h. durch Krystallisation aus Wasser) schneller geschieht: der einzige Nachtheil ist eine grosse Menge Lösungsmittel brauchen zu müssen.

Wenn man auf Salpeterschwefelsäuremischung das Dibenzolresorcin (Schmp. 117°) wirken lässt, erhält man ein bei 107° schmelzendes