

titativen Relationen ausdrücken, dagegen von dem Mechanismus der Umwandlung eine ganz falsche Vorstellung geben, indem dieser meist viel einfacher ist und fast immer blos in einer uni- oder bimolekularen Transformation besteht.

Was schliesslich den Einfluss der Temperatur auf die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure betrifft, so hoffe ich darüber in einer weiteren Mittheilung berichten zu können.

278. Paul Julius: Ueber die Zusammensetzung des Magdalarothes.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Magdalaroth oder Naphtalinroth war nächst dem Martiusgelb der erste vom Naphtalin derivirende Farbstoff, der in den Handel gebracht wurde und der gleich bei seinem Erscheinen die Aufmerksamkeit des chemischen Publikums durch die prächtige Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung auf sich zog.

A. W. Hofmann hat eine Untersuchung dieses neuen Farbstoffes vorgenommen und hat die Resultate derselben in zwei Abhandlungen im zweiten Bande ¹⁾ dieser Berichte niedergelegt.

In diesen Arbeiten stellt Hofmann die Bildung des Magdalarothes der des sogenannten Azodiphenylblaus an die Seite und reiht es dadurch in die Rosanilingruppe ein, glaubte doch Hofmann durch die Analyse gefunden zu haben, dass das Naphtalinroth in allen seinen Salzen ein Molekül Wasser zurückhält, welches durch Trocknen bei 100° nicht zu entfernen ist und nahm darauf hin auch in der freien Base ein Molekül Wasser an, wodurch eine weitere Aehnlichkeit mit dem Rosanilin entstand.

Die Zusammensetzung der freien Base wurde somit durch die Formel: $C_{30}H_{21}N_3, H_2O$ und die des Naphtalinrothes durch:



ausgedrückt.

Seit diesen, vor fast zwei Decennien angestellten Versuchen ist zur Aufklärung der Zusammensetzung des Magdalarothes nichts unternommen worden.

¹⁾ S. 374 und S. 412.

Indessen wurden zwei neue Farbstoffklassen entdeckt, die weder in Bezug auf Farbe, noch in ihrem sonstigen Verhalten, irgend welche Aehnlichkeit aufweisen, jedoch aus denselben Componenten und häufig in derselben Reaction entstehen, die Induline und Safranine.

Der ersteren Klasse wurde nun allgemein das Azodiphenylblau und immer mit demselben das Magdalaroth zugetheilt ¹⁾.

R. Nietzki ²⁾ macht zuerst darauf aufmerksam, dass das Indulin des Naphtalins ein schmutzig violetter, schwach basischer Körper ist, dessen Lösungen keine Fluorescenz zeigen und dass das Magdalaroth seinen ganzen Eigenschaften, der Beständigkeit seiner Salze und der starken Fluorescenz der alkoholischen Lösung nach, mit dem Safranin verwandt ist.

Um diese Vermuthung zu bestätigen, war es vor allen Dingen nöthig das Magdalaroth nochmals der Analyse zu unterwerfen, da dasselbe, sofern es zu den Safraninen gehören sollte, nicht drei sondern vier Atome Stickstoff im Molekül enthalten musste.

Zur Reindarstellung wurde das rohe Chlorhydrat durch Zusatz von Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung in das Sulfat umgewandelt, das sich beim Erkalten in undeutlichen Krystallen abschied. Dieselben wurden in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die heisse Lösung mit einem Drittel des Volumens verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Procedur wurden schöne, grosse, grün glänzende Nadeln erhalten, die in verdünntem Alkohol gelöst und mittelst Chlorbaryum in das Chlorhydrat rückverwandelt wurden. Nach dem Abfiltriren des gebildeten schwefelsauren Baryts, wurde aus dem erkalteten Filtrate das Chlorhydrat der Base mit Wasser ausgefällt, gut gewaschen und noch zwei Mal aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt.

Schon Hofmann erwähnt in seiner ersten Abhandlung l. c. der grossen Schwerverbrennlichkeit des Magdalarothes, weshalb, wie er angiebt, »die Analysen nicht mit der gewohnten Schärfe stimmen« und ist es wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass der Stickstoffgehalt viel zu niedrig gefunden wurde und Hofmann sich veranlasst sah, in jedem Moleküle des Chlorhydrates ein Molekül Wasser anzunehmen, welcher Fehler durch die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbestimmung nicht leicht zu constatiren ist, da das Wassermolekül ja mit einem Stickstoffatom ungefähr äquivalent ist und der Mehrgehalt an Wasserstoff bei dem hohen Molekulargewichte, innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenze liegt.

Auch ich erhielt bei zwei auf gewöhnliche Weise ausgeführten Stickstoffbestimmungen Zahlen, die für die Formel einer safranin-

¹⁾ Salzmann und Wichelhaus. Diese Berichte IX. 1107.

²⁾ Organische Farbstoffe. Breslau 1886. S. 130.

ähnlichen Base zu niedrig, allerdings für die von Hofmann gegebene Formel viel zu hoch waren.

I. 0.2293 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 18° C. und 737 mm Barometerstand 16.74 ccm trockenen Stickstoff.

II. 0.1829 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 20° C. und 734.5 mm Barometerstand 16.75 ccm trockenen Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{20}N_4HCl$	$C_{30}H_{21}N_3HCl, H_2O$
N	10.59	10.39	11.85	8.9 pCt.

Wurde jedoch die Substanz auf das innigste mit staubfeinem Kupferoxyd verrieben und das ganze Rohr am Schluss der Analyse noch etwa eine Stunde lang im Glühen erhalten, so nahm das Stickstoffvolumen fortwährend zu und es wurden Zahlen erhalten die keinen Zweifel lassen, dass das Magdalaroth vier Atome Stickstoff enthält.

I. 0.2360 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 19° C. und 740 mm Barometerstand 23.5 ccm trockenen Stickstoff.

II. 0.2891 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 21° C. und 740.5 mm Barometerstand 29.5 ccm trockenen Stickstoff.

III. 0.1973 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0.4476 g Kohlensäure und 0.0780 g Wasser.

IV. 0.3051 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates lieferte bei einer Chlorbestimmung nach Carius 0.0936 g Chlorsilber.

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_{30}H_{21}N_4Cl$	$C_{30}H_{24}N_3ClO$
C	—	—	76.35	—	76.19	75.39 pCt.
H	—	—	4.55	—	4.44	5.03 »
N	11.38	11.61	—	—	11.85	8.79 »
Cl	—	—	—	7.59	7.52	7.43 »

Da es jedoch nicht gelang durch Verbrennung des Chlorhydrates die von der Theorie verlangten Procente Stickstoff vollkommen zu erhalten, so wurde das Platinsalz, als das voraussichtlich leicht verbrennlichste Salz, der Analyse unterzogen.

Bei der Herstellung desselben tritt nun eine Erscheinung auf, die sich auch bei der Bildung von Platinsalzen der Safranine zeigt ¹⁾. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so fällt zuerst ein vollkommen amorpher Niederschlag aus, der sich erst beim Stehen oder rascher bei anhaltendem Rühren in bronceglänzende Nadeln umwandelt.

I. 0.2680 des Platinsalzes gaben 0.0416 g Platin.

II. 0.2535 g des Platinsalzes gaben bei 13° C. und 738 mm Barometerstand 18.5 ccm trockenen Stickstoff.

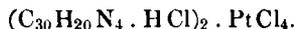
¹⁾ R. Nietzki, Diese Berichte XVI, 467.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_{30}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$	$(C_{30}H_{24}N_3ClO)_2PtCl_4$
Pt	15.52	—	15.35	— pCt.
N	—	8.86	8.72	6.51 »

Die Zusammensetzung des Chlorhydrates ist somit:



die des Platindoppelsalzes:



Die Bildung des Magdalarothes aus Amidoazonaphtalin und salzsaurem Naphtylamin hat nichts auffälliges, da sowohl Nietzki¹⁾ als auch Witt²⁾ aus Amidoazotoluol und salzsaurem Toluidin ohne Anwendung von Oxydationsmitteln Safranin erhielten.

Der Austritt von Ammoniak bei der Bildung des Farbstoffes, welchen nach Hofmann's Angabe Martius beobachtet hat, spricht nicht im geringsten gegen diese Auffassung, wenn man bedenkt, dass die Ausbeute an Magdalaroth nur wenige Procente des erhaltenen Reactionproductes ausmacht. Die Hauptmenge geht in violette Nebenproducte über, welche wohl unter Austritt von Ammoniak gebildete Farbstoffe der Indulinreihe enthalten.

Die verschiedene Auffassung von Hofmann wird leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass zur Zeit seiner Untersuchungen (1869) die Safranine noch nicht bekannt, dass die Rosanilinderivate die einzigen, einigermaßen studirten Farbstoffe waren und man leicht versucht war, alle neu auftauchenden Farbstoffe in diese Gruppe einzureihen.

Basel, Universitätslaboratorium.

279. A. Schertel: Antwort auf Dr. Strohecker's Erwiderung.

(Eingegangen am 15 Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Dr. Strohecker hat in diesen Berichten XIX, 1099 gegen mein Referat über seine Analysen der »Cerithone von Hainstadt« (diese Berichte XIX, 133 Ref.) Berufung einlegen zu müssen geglaubt, obgleich ich das Urtheil, welches jedem Leser jener Abhandlung sich aufdrängt, in die milde Form des Zweifels gefasst habe. Wie begründet seine Beschwerde ist, erhellt daraus, dass eine qualitative Untersuchung von drei verschiedenen Proben solcher Thone, welche mir durch freundliche Vermittlung zugekommen sind, keine Spur seltener Erden, die

¹⁾ Diese Berichte X, 662.

²⁾ ibid. 873.