

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{16}H_{12} + 1 C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_{18}H_{12} + 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$	
$C_{18}H_{12}$	49.9	33.2	34.2 pCt.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	50.1	66.8	66.6 »

Es möge noch erwähnt sein, dass schon Ador und Crafts¹⁾ bei der Darstellung der Naphtoyl-*o*-benzoësäure als Nebenproduct in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ erhalten haben, welcher in gelblichen Blättchen krystallisirt, nicht sublimirbar und nicht destillirbar ist, keine Pikrinsäureverbindung eingeht und bei 181—186° schmilzt, also weder das oben beschriebene noch überhaupt ein Naphtanthracen sein kann. Ausführliche Angaben in Betreff praktischer Darstellungsverfahren des vorliegenden und anderer homologer Anthrachinone und ihrer Derivate werden anderen Ortes erfolgen.

Freiburg i/B., im August 1886.

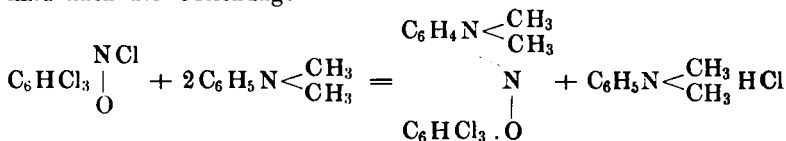
Universitätslaboratorium des Prof. Claus.

464. M. Andresen: Safranin und Methyleneblau.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Chinonchlorimide²⁾ hatte ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt gezeigt, dass die chinonartige Verkettung, welche diese Verbindungen enthalten, die Rolle eines Chromogens übernimmt, sobald man für das mit dem Stickstoff verbundene Chloratom tertiäre aromatische Amine einführt. Wir erhielten durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Trichlorchinonchlorimid nach der Gleichung:



einen Körper mit ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Seit der Publication dieser Arbeiten im Jahre 1881 habe ich als Chemiker der

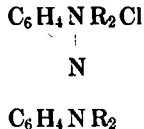
¹⁾ Ador und Crafts, Bull. 34, 532.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 23, 167; 24, 426; 28, 422.

Firma Casella & Co. Gelegenheit gehabt, auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten und insbesondere die so glatt verlaufenden Oxydationen von Paradiaminen oder Paraamidophenolen mit aromatischen Aminen oder Phenolen an sich und in ihrer Anwendung zur Darstellung der echten Farbstoffe der Methylenblau- und der Safraningruppe kennen zu lernen. Contractliche Verpflichtungen haben mich bis vor Kurzem gehindert, meine Beobachtungen zu veröffentlichen.

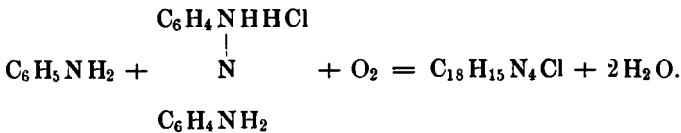
In der Zwischenzeit ist unsere Wissenschaft durch eine Reihe verdienstvoller Arbeiten über denselben Gegenstand, insbesondere von R. Nietzki ¹⁾, A. Bernthsen ²⁾ und R. Möhlau ³⁾ bereichert worden.

R. Nietzki hat die Natur der blauen Oxydationsproducte von Paradiaminen mit aromatischen Monaminen aufgeklärt und hat wichtiges Material zur Beurtheilung der Safraninbildung geliefert. Er zeigt, dass bei der Oxydation von Paradiaminen mit aromatischen Monaminen Körper von der Formel:

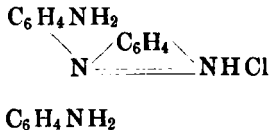


gebildet werden, wobei durch R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe bezeichnet wird.

Primäre aromatische Amine liefern nun weiter bei der Oxydation mit diesen Verbindungen die Glieder der Safraningruppe, sehr wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:



Die von Nietzki für das Phenosafranin aufgestellte Formel:



hat er selber in einer späteren Publication als unwahrscheinlich bezeichnet.

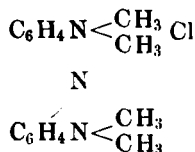
Es ist seitdem die Frage, in welcher Weise das zweite Monamin an das Oxydationsproduct des Paradiamins und des ersten Monamins

¹⁾ Diese Berichte XVI, 464.

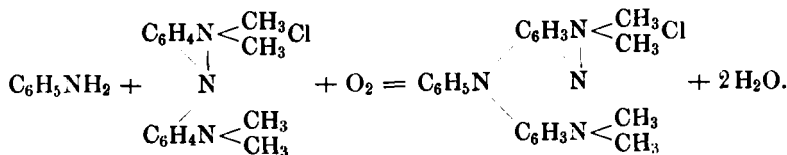
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 73.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2843; XVIII, 2913.

bei der Safraninbildung gebunden wird, nicht wieder erörtert worden. Ich bin schon seit geraumer Zeit auf Grund vergleichender Studien zwischen dem Safranin und dem Methyleneblau ¹⁾ zu der Ansicht gekommen, dass beide in innigster Beziehung stehen. Meine Ansicht ist, dass, wie das Bindschedler'sche Grün

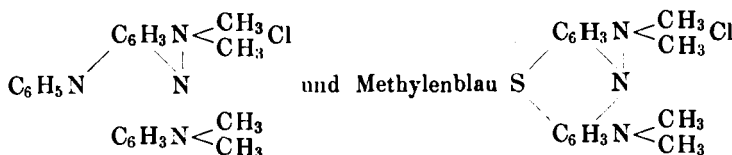


bei der Oxydation in Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Methyleneblau übergeht, so erhält man durch gemeinschaftliche Oxydation eines primären aromatischen Monamins mit dem Bindschedler'schen Grün ein Tetramethylsafranin im Sinne der Gleichung:



Das sehr ähnliche Verhalten von Safranin und Methyleneblau äussert sich:

1. In der gleichen Reaction gegen concentrirte Schwefelsäure. Tetramethylsafranin:



lösen sich mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Beim Verdünnen der Lösungen stellt sich bei beiden die Farbe ihrer Lösungen in Wasser wieder her.

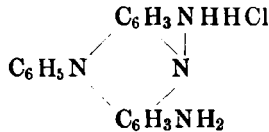
2. Beide verhalten sich sehr ähnlich gegen Alkalien, wodurch sich die übereinstimmende, feste Bindung des Chlors zu erkennen giebt.

¹⁾ Der Zusammenhang des Bindschedler'schen Grüns mit dem Methyleneblau war mir schon im Frühjahr 1883 bekannt, etwa ein halbes Jahr vor der Patentanmeldung von Majert. Ich fand, dass die Leukoverbindung des Bindschedler'schen Grüns, Tetramethyldiamidodiphenylamin, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in Methyleneblau übergeht. Die Methode wurde damals von der Firma Casella & Co. in Frankfurt a. M. deponirt.

3. Beide sind auf Wolle sehr lichtunecht, auf Baumwolle dagegen übereinstimmend echt.

4. Beide bieten grosse Schwierigkeiten für die Einführung der Sulfogruppe.

5. Die Leukoverbindungen beider haben das gleiche Verhalten gegen Oxydationsmittel; sie gehen mit grösster Leichtigkeit in die Farbstoffe über; diese erfordern 2 Atome Wasserstoff zur Reduction. Für die Safraninformel:



sprechen ferner folgende Thatsachen:

1. Bei Einhaltung der richtigen Oxydationsbedingungen erhält man aus 1 Molekül Paraphenylendiamin, 1 Molekül Orthotoluidin und 1 Molekül Paratoluidin nahezu quantitative Ausbeute an Safranin. Das Paratoluidin wird dabei erst nach der Oxydation des Diamins mit dem Orthotoluidin zugegeben.

Beide Monamine lassen sich durch Anilin ersetzen, nur ist dann die Ausbeute etwas geringer.

2. Es sind ausser dem Diamin 2 Monamine nothwendig. Behandelt man die blauen Oxydationsproducte von 1 Molekül Diamin mit 1 Molekül Monamin bei Abwesenheit eines zweiten Monamins unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Safraninbildung zweckmässig eingehalten werden, so erhält man geringe Mengen eines safraninartigen Körpers. Dies hat seinen Grund darin, dass in Folge partieller Zersetzung des blauen Körpers sich dessen Leukoverbindung bildet. Es wirkt sodann der blaue Körper selbst oxydirend auf ein weiteres Molekül Blau und ein Molekül seiner Leukoverbindung.

3. Das zweite Monamin muss ein primäres sein. Dies spricht dafür, dass dasselbe mit den Valenzen des Stickstoffs dem blauen Oxydationsproducte einverleibt wird.

4. Der Eintritt des zweiten Monamins erfolgt unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff.

5. Nicht nur Anilin, sondern auch Orthotoluidin, Paratoluidin und die Xylidine sind als zweites Amin anwendbar. Paratoluidin giebt sogar die beste Ausbeute an Safranin. Da mithin Substitutionen im Kern des zweiten Monamins den Verlauf der Reaction nicht ändern, so lässt sich schliessen, dass vom Kern aus keine Bindung erfolgt ist.

6. Das Paradiamin darf eine dialkylierte Aminogruppe enthalten; ebenso darf das erste Monamin dialkyliert sein. In beiden Fällen erhält man gute Ausbeute an dialkylierten Safraninen, resp., wenn

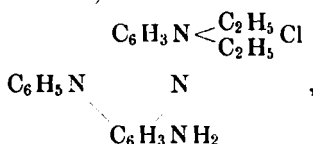
sowohl das Diamin als auch das erste Monamin dialkylirt ist, erhält man Tetraalkylsafranin.

7. Das Tetramethylsafranin lässt sich nicht diazotiren.

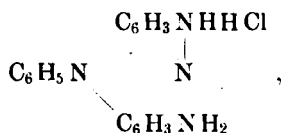
8. Die beiden Dimethylsafranine enthalten eine diazotirbare Amidogruppe. Die Diazoverbindung lässt sich mit einem Molekül der Naphtole oder deren Sulfosäuren zu wohl charakterisirten, grün-blauen Azofarbstoffen vereinigen.

9. Das Phenosafranin lässt sich in wässriger Lösung, auch wenn man 2 Moleküle salptryge Säure einwirken lässt, nur einmal diazotiren. Die so erhaltene Diazoverbindung nimmt nur 1 Molekül Naphtol auf. Nach Nietzki soll man eine Didiazoverbindung des Phenosafranins erhalten, wenn man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit soviel Wasser verdünnt, dass die Nuance der Lösung von Grün in Blau übergeht, und nun 2 Moleküle salptryge Säure einwirken lässt. Ich habe diesen Versuch nachgemacht und das grüne Product der Diazotirung mit Naphtol titirt. Es wurde nur 1 Molekül davon aufgenommen, doch hatte der erhaltene Azokörper andere Eigenschaften, als wenn in wässriger Lösung diazotirt und nun mit Naphtol zusammengeschlossen wurde. Ich nehme an, dass das zweite Molekül salptryge Säure nicht diazotirend gewirkt hat.

10. Das Diäthylsafranin,



lässt sich nach Nietzki¹⁾ in eine Monacetylverbindung überführen. Die Acetylgruppe tritt offenbar in die nicht alkylirte Amingruppe ein. Das Phenosafranin,

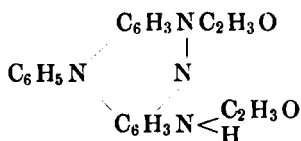


lässt sich dagegen diacetylire.

Nietzki hebt in der Beschreibung des Diacetylsafranins hervor, dass das Chlor, welches im nicht acetylirten Safranin durch verdünnte Alkalien nicht abgespalten wird, sich nunmehr durch Alkalien leicht entfernen lasse. Ich deute dieses Verhalten dahin, dass der Imidwasserstoff in obiger Formel durch eine Acetylgruppe ersetzt worden ist, wodurch der so ausgeprägte basische Charakter dieser Gruppe

¹⁾ Diese Berichte XVI, 471.

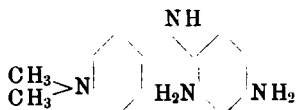
soweit abgeschwächt wird, dass sich nunmehr die freie Base von der Formel:



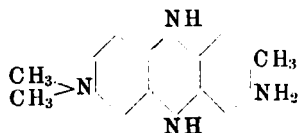
abscheiden lässt.

11. A. Bernthsen spricht ¹⁾ die Ansicht aus, dass der Schwefel des Thiodiphenylamins und seiner Derivate in die Orthostellungen zum die Kerne verbindenden Stickstoff eingetreten sei. Eine Bestätigung dieser Anschauungen lieferte vor kurzem R. Möhlau ²⁾, indem er die interessante Beobachtung machte, dass Dimethyldiparachlorparaphenylendiamin bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff ein Chloratom einbüsst und ein Dichlormethylenblau bildet.

Aehnlich wie beim Methylenblau der Schwefel, scheint auch beim Safranin das zweite Monamin in die Orthostellungen zum die Kerne verbindenden Stickstoff einzugreifen. Hierfür spricht zunächst folgendes: Die von O. N. Witt durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen mit Metadiaminen zuerst dargestellten blauen Producte (Toluylenblau) liefern bei der Oxydation für sich, also bei Abwesenheit eines dritten Amins, einen Safraninkörper. Da diese blauen Verbindungen sich nur dann glatt bilden, wenn das Metadiamin eine freie Parastellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so ist anzunehmen, dass beispielsweise der Leukoverbindung des blauen Oxydationsproductes von Dimethylparaphenylendiamin und Metaphenylendiamin die Constitution:



zukommt, dass mithin eine Amidogruppe des Metadiamins in der Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff steht, und dass nun weiter bei der Oxydation zum zugehörigen Safranin diese Aminogruppe in die entsprechende Orthostellung des andern Kerns eingreift. Die Constitution des Toluylenroths von Witt resp. seiner Leukoverbindung wäre alsdann durch folgendes Schema auszudrücken:



Genf, im Juli 1886.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 159.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2013.