

Die vorhandenen Versuche beweisen, dass man durch Ueberleiten von trockener Kohlensäure über Strontian-dihydrat und Erhitzen des dadurch gebildeten Strontium-carbonates auf 120° C. den Wassergehalt des Strontian-dihydrates äusserst genau und zuverlässig bestimmen kann.

Auch dürfte durch Obiges zur Genüge bewiesen sein, dass auf dem beschriebenen Wege wirklich Strontian-dihydrat aus Strontiumoxyd entsteht und dass dieses Dihydrat kein zufälliges Hydratgemisch von wechselnder Zusammen-setzung, sondern eine wohl charakterisirte chemische Ver-bindung ist.

### 569. A. Bernthsen: Zur Constitution der Safranine\*).

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Schluss der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> ist darauf hingewiesen worden, dass die Safranine mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit — wie die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe — Derivate des Phenazins,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$ , sind. Es spricht hierfür die sehr grosse Aehnlich-

keit der beiden Farbstoffklassen mit einander, sowohl in den chemischen wie physikalischen Erscheinungen (Fluorescenz, Farbe), als auch in der gleichartigen technischen Verwendbarkeit.

Die Constitution der Safranine wird daher bald mit voller Klarheit erschlossen sein. Bereits jetzt erscheint eine Formel für das Phenosafranin besonders beachtenswerth, nach welcher seine Leuko-verbinding ein Diamidoderivat des in einer Imidgruppe phenylirten

Hydrophenazins,  $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ | \\ N(C_6H_5) \end{array} C_6H_4$ , ist.

Ich habe meine diesbezüglichen Anschauungen am 20. April d. J. in einem Aufsätze: »Zur Frage nach der Constitution der Safranine und verwandter Farbstoffe« in den Verhandlungen des Naturhist.-Med.

\* Die Redaction hat zur Veröffentlichung dieser theilweise bereits in einer andern Zeitschrift erschienenen Mittheilung die Genehmigung der Publications-Commission eingeholt; der Abdruck des Aufsatzes ist dadurch verzögert worden.  
Die Redaction.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2607.

Vereins zu Heidelberg, N. F., III. Bd., 5. Heft niedergelegt<sup>1)</sup>. Ich hatte aber damals aus verschiedenen Gründen davon Abstand genommen, sie schon dem Leserkreis dieser Berichte zu unterbreiten, u. A. deswegen, weil die begonnene, auf den vorigen Seiten kurz skizzirte Untersuchung des Toluylenroths experimentelle Anhaltspunkte zu liefern versprach, und weil der Annahme der betreffenden Formeln noch einzelne Thatsachen entgegen standen und stehen (siehe unten), deren erneute Prüfung zur Zeit von zuständiger, um die Kenntniss der Safraninbildung hochverdienten Seite (von R. Nietzki) vorgenommen wird.

Da indess in dem eben erschienenen Ferienhefte dieser Berichte, S. 2212, von M. Andresen ausführlichere Speculationen über die Constitution des Safranins zur Discussion gestellt werden, welche mit meinen Anschauungen im Wesentlichen übereinstimmen, und da andererseits einige der gewünschten experimentellen Anhaltspunkte nunmehr vorliegen, so erscheint es mir geboten, meine damaligen Ausführungen nunmehr an dieser Stelle theilweise zum Abdruck zu bringen, wobei ich indess ausdrücklich hervorhebe, dass ihre volle Gültigkeit noch von der Lösung der erwähnten, in der Anmerkung S. 2692 näher besprochenen Schwierigkeiten abhängig erscheint.

In dem citirten Aufsätze heisst es Seite 623 ff.:

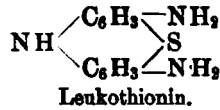
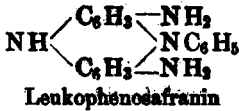
»Wenn man die seitherigen Ausführungen über die vermuthliche Constitution des Toluylenroths für wahrscheinlich zutreffend erachtet, so wird man auch als einfache Consequenz derselben den weiteren Schritt vom Toluylenroth zu den Safraninen wagen dürfen.

Der einfachste Vertreter der Safraningruppe, dessen Trimethyl-derivat das gewöhnliche Safranin  $C_{21}H_{20}N_4$ , HCl darstellt, ist das Phenosafranin  $C_{18}H_{14}N_4$ , HCl Witt's<sup>2)</sup>. Dasselbe enthält im Vergleiche zum einfachsten Toluylenroth, dem Diamidophenazin,  $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2 = C_{12}H_{10}N_4$ , noch einen weiteren Benzolrest und unterscheidet sich von genannter Verbindung in der Zusammensetzung um  $C_6H_4$ , d. h. es leitet sich von ihr durch Austausch von H gegen  $C_6H_5$  ab. Dieser Austausch kann nun nach der Theorie an sehr verschiedenen Orten vor sich gehen. Berücksichtigt man aber die vor drei Jahren von Nietzki mitgetheilten grundlegenden Untersuchungen über Safraninbildung, so gelangt man zu der Folgerung, dass diese Phenylgruppe sich an demjenigen Stickstoffatom befindet, welches die zweimalige Verbindung der beiden anderen Benzol-

<sup>1)</sup> Erschienen im Juli d. J. An der betreffenden Stelle finden sich auch einige Betrachtungen über die voraussichtliche Bedeutung der noch unbekanntem Verbindung  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_4$  als Chromogen.

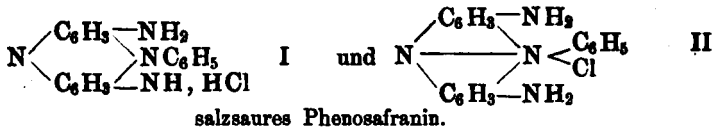
<sup>2)</sup> Vgl. Nietzki, Farbstoffe p. 125 Anm.





In der That sind sie beide aus dem *p*-Diamidodiphenylamin darstellbar, ersteres durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Anilin, letzteres durch Erhitzen der festen Verbindung mit Schwefel. Es fragt sich nun, wie man sich die Farbstoffe selbst constituirt zu denken hat. Dieselben enthalten nach Nietzki zwei Atome Wasserstoff weniger als die zugehörigen Leukoverbindungen. Welches sind nun die beiden austretenden Wasserstoffatome?

Die Theorie eröffnet hier wesentlich zwei Möglichkeiten, welche durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



Zwischen diesen beiden Auffassungen ist zunächst nicht wohl zu entscheiden. Für die Formel II spricht, dass wohl im Safraninfarbstoff zwei intacte Amidgruppen anzunehmen sind, da es nach Nietzki sowohl eine Diazo- wie eine Tetrazoverbindung liefert, und dass das Toluylenroth auch diazotirbar ist; hiernach wäre das Safranin ein eigentliches Phenazinderivat, ein Diamidophenylphenazoniumchlorid, womit seine Nicht-Fällbarkeit durch Alkali auch erklärt wäre. Zu Gunsten der Formel I hingegen könnte angeführt werden die nach ihr vollkommene Analogie unserer Farbstoffe mit denen der Thionin-Gruppe, und die Thatsache, dass auch das Rosanilin, obschon in seinen Salzen eine Imid- und nur zwei Amidgruppen anzunehmen sind, ein Tridiazoderivat zu liefern vermag.

Wenn ich schliesslich auf die dargelegte Safranintheorie nochmals zurückkomme, so geschieht es, um darauf hinzuweisen, dass in ihr die s. Z. von Nietzki ausgesprochene Vermuthung, die Safranine seien Triphenylaminderivate, mit ihren Ausdruck gefunden hat; aber das Leukosafranin ist hiernach kein Triamidotriphenylamin,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ , für das es auch zwei Wasserstoffatome zu wenig enthält. Hingegen erscheint es nunmehr gleichzeitig auch als Diphenylaminderivat. Es zeigt dies die folgende Anordnung der Formel:

