

unter sehr vorsichtigem Erwärmen eine etwa 15 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Orthosulfonsäure repräsentirende Menge Permanganat zugegeben war, wurde durch Ausziehen der nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit und nach dem Eindampfen dieser Lösung hinterbliebenen Salze durch Alkohl ein Salz gewonnen, das sich der Analyse nach als ein sulfobenzoësaures Kalium aussprechen liess.

	Gefunden	Ber. für $K_2C_6H_4CO_2SO_3$
K	27.72	28.05 pCt.

Bei anderen Versuchen, in denen unter Anwendung grösserer Mengen Permanganat auf dem Wasserbad weniger vorsichtig erhitzt worden war, fand sich in der Reactionsflüssigkeit neben Schwefelsäure von organischen Säuren nur Oxalsäure vor.

Muss es hiernach kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dass auch aus der Cumol-*o*-sulfonsäure durch die Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann, so möchte ich die darauf bezüglichen Untersuchungen doch noch nicht für abgeschlossen erachten. Gleichzeitig sei hier daran erinnert, dass R. Meyer¹⁾ aus der Normalpropylbenzolsulfonsäure in ganz ähnlicher Weise auch ein Oxyderivat nicht erhalten konnte. Da nach den Angaben von Paternò und Spica²⁾ beim Sulfoniren des Normalpropylbenzols zwei Sulfonsäuren — voraussichtlich die Para- und die Orthosulfonsäure — nebeneinander erhalten werden, so scheint es mir sehr leicht möglich, dass die von R. Meyer zu seinen Versuchen verwandte Normalpropylsulfonsäure die Orthoverbindung gewesen ist. Ich habe soeben eine die Aufklärung dieses Punktes bezweckende Untersuchung in Angriff genommen.

Freiburg, im November 1886.

630. R. Nietzki: Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. November.)

Vor etwa 3 Jahren³⁾ habe ich die Resultate einer Untersuchung veröffentlicht, welche die Farbstoffe der Safraninreihe zum Gegenstand hatte.

Ich habe seit einiger Zeit diese Arbeit wieder aufgenommen, und sehe mich durch verschiedene von anderer Seite über diesen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 295.

²⁾ Gazz. chim. 1877, 21. — Diese Berichte X, 294.

³⁾ Diese Berichte XVI, 465.

Gegenstand erschienene Publicationen veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate hier in Kürze mitzuthellen.

Meine früheren Versuche machen die Existenz zweier Amidogruppen im Safranin höchst wahrscheinlich und lassen ferner erkennen, dass in denselben eine sehr stark basische Stickstoffgruppe enthalten ist, welche sich weder diazotiren noch acetyliren lässt, also tertiär oder quaternär gebunden sein muss.

Sie haben ferner einen nahen Zusammenhang der Safranine mit den amidirten Diphenylaminen ergeben, und Beziehungen zum Triphenylamin wahrscheinlich gemacht.

Ich versuchte nun zunächst, um die eigentliche Muttersubstanz des Safranins kennen zu lernen, die vorhandenen Amidogruppen zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Als Ausgangsmaterial wählte ich, da die Safranine des Handels meist nicht einheitlich sind, das Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$. Die Entfernung der ersten Amidogruppe gelingt sehr leicht durch Kochen des Farbstoffs mit Alkohol, Schwefelsäure und Natriumnitrit. Allerdings bietet die Reinigung der entstehenden Substanz erhebliche Schwierigkeiten und ist mit grossem Verlust verbunden. Das Reactionsproduct¹⁾ bildet namentlich ein schön krystallisirbares Zinkchlorid Doppelsalz. Es wurde das Jodid, das Platindoppelsalz und das Acetylderivat analysirt, und die erhaltenen Zahlen bestätigten die erwartete Formel $C_{18}H_{13}N_3$. Der Körper ist ein Farbstoff, dessen Nüance bläulicher ist, als die des Safranins, es unterscheidet sich von diesem in charakterischer Weise dadurch, dass seine alkoholische Lösung keine Fluorescenz besitzt. Auch in seinem Verhalten zu concentrirten Säuren ist ein charakteristischer Unterschied zu constatiren. Während das Safranin sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, welche beim Verdünnen mit Wasser successive durch Blau in Roth übergeht, ist die schwefelsaure Lösung des neuen Körpers gelbbraun gefärbt, und wird beim Verdünnen zunächst grün, bei weiterer Verdünnung tritt ein ziemlich scharfer Uebergang von Grün nach Roth ein, ohne dass die blaue Zwischenfarbe auftritt. Höchstens ist bei einem gewissen Punkt eine schwärzliche Mischfarbe von beiden zu beobachten. Die Base löst sich mit rother Farbe im Aether. Das Monoacetylderivat ist violett gefärbt und bildet mit Säuren schön krystallisirbare, gelbgefärbte Salze.

Aus dem von Bindschedler beschriebenen Dimethylsafranin lässt sich ein Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften darstellen, vermuthlich $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$, welcher gegen Säuren ein ganz analoges Verhalten zeigt.

¹⁾ Analysen und eingehende Beschreibung der Substanzen werde ich in einer ausführlicheren Mittheilung folgen lassen.

Ungleich schwieriger erfolgt die Elimination der zweiten Amidogruppe, und die Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft ist, liessen bisher eine analytische Untersuchung des entstandenen Products nicht zu, gleichwohl glaube ich aus den Eigenschaften desselben schliessen zu können, dass hier die eigentliche Muttersubstanz des Safranins vorliegt. Der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ lässt sich nur in sehr saurer Lösung diazotiren und dieser Umstand erschwert, abgesehen von der grossen Zersetzlichkeit der Diazoverbindung, die ganze Reaction bedeutend.

Die saure Lösung der Diazoverbindung ist gelbbraun. Die durch Zersetzung derselben mit Alkohol entstehende Base ist im freien Zustande rothviolett, bildet jedoch schon mit verdünnten Säuren bräunlich gelbe Salze. Concentrirte Säuren lösen sie mit derselben Farbe. Es ist interessant, dass der Körper genau die Reactionen der acetylrten Safranine zeigt. Das Diacetylsafranin ist rothviolett gefärbt, und bildet bräunlich gelbe Salze, das Monacetylderivat des Körpers $C_{18}H_{13}N_3$, welches Letzterer eine Amidogruppe weniger besitzt, zeigt dasselbe Verhalten. Es scheint demnach mit Bezug auf die Färbung der Safraninkörper ganz gleichgültig zu sein, ob Amidogruppen durch Acetylreste besetzt sind, oder ob sie ganz entfernt werden. Hieran schliesst sich noch das Verhalten des Dimethylsafranins und seines Acetylderivats. Das Dimethylsafranin fluorescirt in alkoholischer Lösung, führt man in die freie Amidogruppe einen Acetylrest ein, so bildet das erhaltene Derivat Salze, welche violett sind, wie diejenigen des Körpers, der beim Entfernen der Amidogruppe entsteht. Weder die Salze des letzteren, noch die des Acetylderivats zeigen in alkoholischer Lösung Fluorescenz.

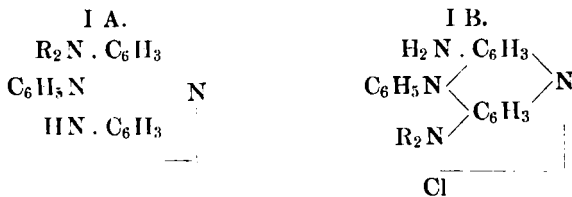
Bis zu Anfang dieses Jahres herrschte über die Constitution des Safranins immer noch ein gewisses Dunkel, und namentlich konnte man sich über die Natur der darin enthaltenen stark basischen Stickstoffgruppe keine klare Vorstellung machen. Es waren zur Zeit meiner früheren Arbeiten die Bedingungen zur Aufstellung einer Constitutionsformel noch nicht erfüllt, und in diesem Sinne unternommene Versuche schlugen fehl. Vor wenigen Monaten hat sich die Sachlage plötzlich geändert und die Constitution der Safranine war mit einem Schlage den sich dafür interessirenden Chemikern im Grossen und Ganzen klar geworden. Fragt man nach der Ursache dieser Aufklärung, so glaube ich, dass sie weder in der Thatsache, dass Herr Bernthsen¹⁾ beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren

¹⁾ Bernthsen, Zur Frage nach der Constitution der Safranine und verwandter Farbstoffe. C. Winter's Verlag Heidelberg.

hielt Schweitzer ¹⁾ auf analogen Wegen zwei isomere, aber nicht identische, Monoäthylsaffranine. In letzter Zeit habe ich nun auf ähnliche Weise zwei Dimethylsaffranine dargestellt, welche einen auffallenden Unterschied im Krystallhabitus und in der Löslichkeit zeigen, der bei allen Salzen zu constatiren ist. Es ist ja möglich, dass derartige Unterschiede durch geringe Verunreinigungen bewirkt werden können, doch hat bisher die sorgfältigste Reinigung nichts daran geändert. Jedenfalls ist hier aber eine eingehende krystallographische und optische Vergleichung geboten, welche ich in nächster Zeit zu veranlassen gedenke.

So lange nun die beiden Producte nicht identisch sind, ist auch Formel II hinfällig, da sie zwei isomere Biderivate nicht zulässt.

Was nun Formel I betrifft, so sind hier zwei isomere Diäthylsaffranine möglich, nämlich:



Während ein Körper nach der Formel I B. eine Diazoverbindung zu bilden im Stande ist, sollte dieses nach unsern bisherigen Anschauungen bei I A. nicht der Fall sein. Beide Producte lassen sich aber leicht in schön blaue, zweisäurige Diazoverbindungen überführen. Auch die Bildung einer Tetrazoverbindung aus dem Phenosaffranin, die ich trotz der entgegengesetzten Ansicht des Hrn. Andresen aufrecht halten muss, ist nach Formel I nicht verständlich.

Dass die Darstellung eines Azofarbstoffes mit Naphtol Herrn Andresen keine quantitativen Resultate ergab, kann wohl bei der grossen Zersetzlichkeit der Verbindung nicht auffallen, dass aber der erhaltene Körper mit dem Naphtolfarbstoff des einfach diazotirten Safranins nicht identisch war, spricht für meine Auffassung.

Dieses sind die Bedenken, welche mich davon abhielten, theoretische Speculationen weiteren Versuchen vorzuschicken.

Ich hoffe dass diese Versuche, welche ich mit Hrn. R. Otto gemeinschaftlich unternommen habe, den wahren Sachverhalt aufklären werden, und sehe, so lange durch dieselben noch Resultate zu erhoffen sind, keinen Grund, zu Tautomerien und Pseudoformen Zuflucht zu nehmen, wie es von anderer Seite geschehen ist.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 150.

Wir beabsichtigen vor Allem die Muttersubstanz der Safranine
 oder ihre Leukoverbindung (vermuthlich C_6H_4 $\begin{matrix} NH \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ C_6H_4) auf syn-

thetischem Wege darzustellen, und haben zu diesem Zweck schon eine Anzahl, bis jetzt allerdings vergeblicher, Versuche angestellt. Ferner handelt es sich darum, die Identität oder Nichtidentität der dialkylierten Safranine über allen Zweifel festzustellen.

Schliesslich scheint es gar nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Ebenso gut kann, wie ich früher annahm, eine Kernecondensation eintreten. Es bleibt deshalb noch zu untersuchen übrig, ob Monamine mit besetzten Orthostellen, z. B. das Mesidin und das Xylidin CH_3 $\overset{1}{N}H_2$ $\overset{2}{C}H_3$ $\overset{3}{C}H_3$ bei der Oxydation mit Diamidodiphenylamin Safranine zu bilden im Stande sind.

Basel. Universitätslaboratorium.

631. Eug. Mentha und K. Heumann: Ueber Cyanazobenzol
 und *p*-Azobenzolmonocarbonsäure.

(Eingegangen am 29. November.)

Der gute Erfolg der Sandmeyer'schen Methode zur Ersetzung der Amidogruppe des Amidoazobenzols durch Chlor (Diese Berichte XIX, 1686) gab uns Veranlassung, dieselbe Amidogruppe, nach der auch von Sandmeyer aufgefundenen Methode (Diese Berichte XVII, 2650), durch Cyan zu vertauschen, um dann aus dem gebildeten Cyanid durch Verseifung eine Monocarbonsäure des Azobenzols darzustellen.

Wir gingen zur Darstellung eines *p*-Monocyanids des Azobenzols von 40 gr Amidoazobenzolchlorhydrat aus, welche nach den gleichen Verhältnissen wie früher (Diese Berichte XIX, 1687) bei *p*-Monochlorazobenzol angegeben, diazotirt wurden. Die Diazobenzolchloridlösung wurde dann in eine auf 90° gebrachte Lösung von 100 gr krystallisiertem Kupfersulfat und 112 gr 90procentiges Cyankalium in 600 ccm Wasser langsam, unter fortwährendem Schütteln, eintropfen gelassen. Wie bei der Kupferchlorürreaction, erzeugte jeder einflussende Tropfen der Diazoazobenzolchloridlösung eine lebhafte Stickgasentwicklung und einen anfänglich hellen, schliesslich dunkelbraun werdenden Nie-