

dienen kann, etwa zwischen zwei nahe bei einander liegenden Formeln von wenig verschiedener procentischen Zusammensetzung eine Entscheidung zu treffen, wie dies häufig durch eine Dampfdichtebestimmung möglich ist. Auch wird die Raoult'sche Methode gegenüber den Dampfdichtebestimmungen immer den Nachtheil haben, dass zu ihrer Anwendung immerhin bei weitem grössere Substanzmengen erforderlich sind. Dagegen wird die Raoult'sche Methode in einer grossen Anzahl von Fällen, in denen eine Dampfdichtebestimmung unmöglich ist, als einzig überbleibendes Mittel zur Bestimmung der Moleculargrösse treffliche Dienste leisten, sobald es sich nur darum handelt, zwischen irgend einer Formel und einem Multiplum oder Submultiplum derselben zu entscheiden. In diesen Fällen werden die mit Hülfe dieser Methode erlangten Ergebnisse für die Zwecke chemischer Untersuchungen völlig ausreichen. Es ist daher zu wünschen, dass die Anregung, welche Hr. Prof. V. Meyer durch die Anwendung der Raoult'schen Methode und durch seinen Hinweis auf den Werth derselben gegeben hat, Anklang findet und dieser Methode allmählich Eingang in die Laboratorien verschafft.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

121. Otto N. Witt: Ueber Eurhodine und Saffranine.

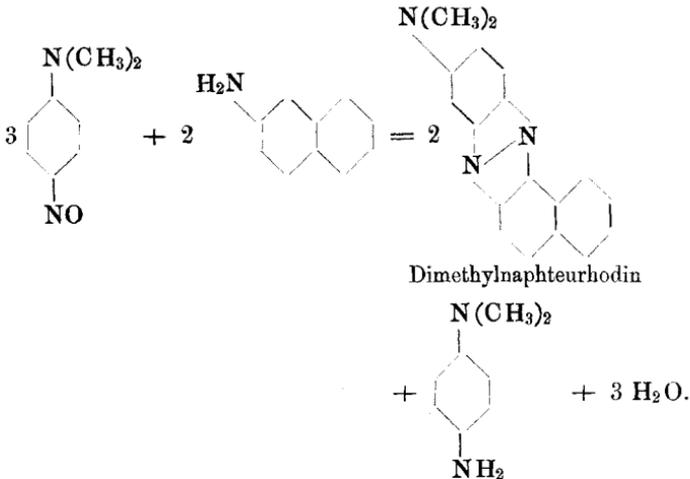
[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1887.]

Der Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Saffraninen ist durch die bisherigen Untersuchungen über diese Farbstoffe in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden, und es werden jetzt wohl allgemein die Saffranine als amidirte Azoniambasen aufgefasst, während die Constitution der Eurhodine als Amidoderivate der Azine erwiesen ist. Ein directer Beweis aber für die Zusammengehörigkeit beider Farbstoffklassen ist bis jetzt nicht geführt worden; auch ist uns bis jetzt kein Saffranin bekannt, welches zu einem ebenfalls bekannten Eurhodin in dem einfachsten Verhältniss von Azoniumbase zu Azin stände. Diese Lücke möchte ich durch die nachfolgende Beschreibung einer Methode ausfüllen, welche sowohl zur Erzeugung von Eurhodinen, als auch mutatis mutandis, zur Bildung der entsprechenden Saffranine geeignet ist und daher diese Farbstoffe stets in genetisch zusammengehörigen Paaren liefert.

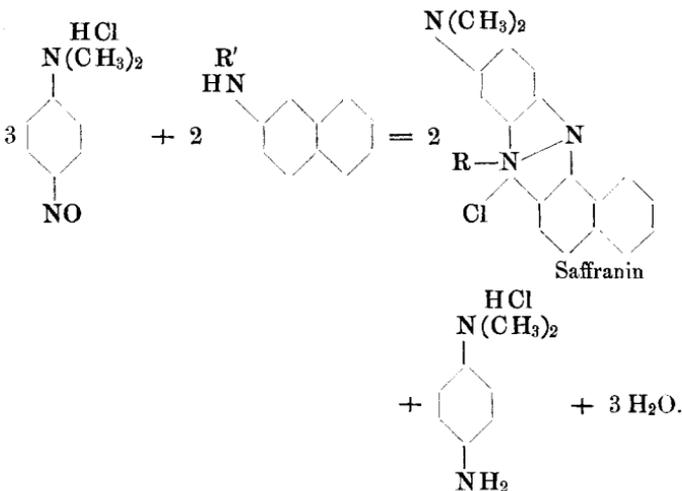
Diese Methode besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und secundäre Amine mit

besetztem Parapunkt, ein Verfahren, welches mich bereits vor Jahren, damals mehr in technischer Hinsicht, beschäftigt hat und Gegenstand eines noch in Kraft befindlichen Patentes¹⁾ geworden ist.

Von den Basen mit besetztem Parapunkt eignet sich das β -Naphthylamin ganz besonders zu diesen Versuchen, es wurde daher ausschliesslich angewandt. Lässt man auf dasselbe Nitrosodimethylanilin einwirken, so entsteht Dimethylphenylnaphteurhodin (Dimethylamidnaphtophenazin) nach folgender Bildungsgleichung:



Ersetzt man in dem Reaktionsgemisch das β -Naphthylamin durch entsprechende Mengen der von demselben sich ableitenden secundären Basen, so entstehen die zugehörigen Azoniumbasen oder Saffranine:



¹⁾ D. R.-P. No. 19224 vom 18. Februar 1882. Diese Berichte XV, 2645b.

Diese zweite Reaction nimmt indessen bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen einen unerwarteten Verlauf an, worüber in der nachfolgenden Abhandlung besonders berichtet werden soll.

Dimethylnaphteurhodin.

Dieser Farbstoff bildet sich, wenn man Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und β -Naphtylamin (freie Base) im Verhältniss der vorstehenden Gleichung in essigsaurer Lösung erhitzt. Es wurden beispielsweise

20 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (3 Moleküle) und

10 g β -Naphtylamin (2 Moleküle)

zusammen verrieben und mit

50 ccm Eisessig

übergossen im geräumigen Kolben erwärmt. Schon unter 100° beginnt die Reaction unter Violettfärbung der Masse und verläuft sehr stürmisch. Die Ausbeuten sind um so besser, je langsamer man die Reaction sich vollziehen lässt. Nach Beendigung derselben wird die violette dünnflüssige Schmelze in siedendem mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, von etwas Theer abfiltrirt und noch heiss mit Natriumacetat gefällt. Die als braunrothe, knetbare Masse gefällte Eurhodinbase wird in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, auf ein geringes Volum abdestillirt und mit noch etwas rauchender Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem Brei kupferbrauner Nadeln, welche abfiltrirt und mit wenig alkoholischer Salzsäure abgewaschen, annähernd reines Eurhodinchlorhydrat darstellen. Beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak liefern dieselben die freie Eurhodinbase in Form eines schön zinnberrothen schweren Krystallmehls. Die Ausbeute ist gut, sie schwankte bei meinen Versuchen zwischen 70 und 80 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene freie Eurhodin kann durch Krystallisation aus Toluol oder Xylol im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden. Es bildet dann ziemlich grosse wohl ausgebildete rhombische Tafeln, welche in auffallender Weise den Dichroismus des Magnesiumplaticyanürs zeigen, mit rother Farbe durchsichtig sind, im auffallenden Lichte aber je nach der Krystallfläche roth oder grün erscheinen. Das Pulver dieser Krystalle ist leuchtend zinnberroth.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	79.11	79.14	—	
H	5.50	6.10	—	»
N	15.39	—	15.22	»
<hr/>				
100.00				

Das Dimethylnaphteurhodin schmilzt bei 205° und zeigt alle Eigenschaften, welche von einem echten Eurhodin zu erwarten sind.

Es ist unter geringer Zersetzung flüchtig und sublimirt leicht in wolligen Flocken. Alkohol, Aether und die Benzolkohlenwasserstoffe lösen dasselbe mit gelber Farbe und prachtvoller gelber Fluorescenz. Eisessig löst unter Bildung eines Acetats mit schön rothvioletter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt, allerdings nicht in auffallender Weise, das Farbenspiel der Azinbasen: sie ist violettroth und wird beim Verdünnen mit Wasser successive schwarz, grün, grau und blauviolett.

Die Salze des Eurhodins sind leicht krystallisirbar, in festem Zustande bronzeglänzend; sie werden von Wasser dissociirt und sind daher nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses in Wasser löslich. Versetzt man eine solche Lösung mit Ammoniak, so fällt die freie Base als leuchtend zinnoberrother, im durchfallenden Licht aber blau erscheinender Niederschlag, welcher von Aether mit der bekannten, prachtvollen Fluorescenz gelb gelöst wird.

Rauchende Salpetersäure löst das Eurhodin zunächst mit violetter Farbe. Die Lösung wird aber in kürzester Frist gelb und es scheidet sich ein sehr schöner Nitrokörper aus, über welchen ich vielleicht später zu berichten Veranlassung haben werde.

Nebenproducte der Eurhodinschmelze.

Die oben angegebene Bildungsgleichung des Dimethylnaphteurhodins ist nicht die einzig mögliche, ja, nicht einmal diejenige, welche die meiste Wahrscheinlichkeit auf den ersten Blick darbietet. Es lag näher zu vermuthen, dass zunächst ein vergängliches, indamin-artiges Product gebildet wird, welches alsdann unter partieller Reduction theilweise, vielleicht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in das zugehörige Azin übergeht, wie ich dies s. Z. für die Bildung des Toluylenroths aus Toluylenblau nachgewiesen habe ¹⁾. In diesem Falle wäre die Einwirkung gleicher Moleküle β -Naphtylamin und Nitrosodimethylanilin auf einander das für die Eurhodinbildung günstigste Verhältniss der Ingredienzien gewesen. Ein Aufschluss über den Mechanismus der Reaction war von dem Studium der Nebenproducte zu erwarten. Wäre der eben geschilderte Verlauf der Wirklichkeit entsprechend gewesen, so hätten diese Nebenproducte aus dem intermediären Indamin, bezw. seiner Leukobase bestehen müssen, es hätte ferner bei Anwendung gleicher Moleküle der Ingredienzien ein vollständiger Verbrauch derselben stattfinden müssen.

Es wurden daher

18.6 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Mol.) und
14.3 g β -Naphtylamin (1 Mol.) mit
100 ccm Eisessig

¹⁾ Diese Berichte XII, 937a.

in der angegebenen Weise verarbeitet und die von der Fällung des Roheurhodins mittelst Natriumacetat erhaltene Mutterlauge mit Natronlauge übersättigt. Es entstand eine weissliche, krystallinische Fällung, welche sich bei näherer Untersuchung als unverbrauchtes β -Naphthylamin erwies. Ein Indamin oder dessen Leukoverbindung war nicht aufzufinden.

Andrerseits wurden dieselben Mutterlaugen aus einer mit den anfangs gegebenen Mengen ausgeführten Operation untersucht. Alkalien scheiden aus denselben keine feste Base, sondern nur Spuren von Theer ab. Die klarfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird auf Zusatz von Ferridcyankalium tiefroth; eine Lösung von α -Naphtholnatrium und Ferridcyankalium erzeugen einen reichlichen Niederschlag von Indophenol, dessen Identität durch seine Löslichkeit in Alkohol und Aether sowie durch seine Zersetzung mit Schwefelsäure erwiesen wurde. Die somit zweifellos erwiesene Gegenwart von Dimethylparaphenyldiamin ist ein Beweis für den Verlauf der Reaction nach der Eingangs gegebenen Gleichung.

Die Bildung des Eurhodins kommt somit zu Stande auf Kosten eines Theiles des angewandten Nitrosodimethylanilins, welcher lediglich als Oxydationsmittel, ähnlich wie bei der Entstehung des Azophenins, thätig ist.

Anwendung der Reaction auf secundäre Basen.

Auch die wie bereits erwähnt, patentirte, Reaction von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Phenyl- β -naphthylamin verläuft in dem Sinne der angegebenen Gleichung. Auch hier bleibt bei Anwendung gleicher Moleküle der Ingredienzien ein Theil des Phenylnaphthylamins unbenutzt, während beim Verhältniss 3 : 2 beide Ingredienzien verzehrt werden. Beim Erwärmen von

10.2 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und
8.8 g Phenylnaphthylamin mit
50 ccm Eisessig

wird alsbald eine tiefviolette Schmelze erhalten, welche in Wasser vollkommen löslich ist; auf Zusatz eines Überschusses von Salzsäure krystallisiren beim Erkalten metallisch glänzende schwarze Nadeln eines neuen Farbstoffes, dessen Reinigung durch oft wiederholtes Lösen in Wasser oder Alkohol und Zusatz von Salzsäure angestrebt wurde. So gereinigt zeigt der Farbstoff Eigenschaften, wie man dieselben von dem Amidoderivat einer Azoniumbase erwarten könnte: Er löst sich leicht in Wasser, wird durch mässigen Alkalizusatz nicht gefällt und bildet ein schwerlösliches Nitrat. Die wässrige Lösung wird von Zinkstaub entfärbt, färbt sich aber an der Luft

sofort wieder unter Rückbildung des Farbstoffs. Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche beim Verdünnen durch grau in blauviolett umschlägt.

Trotz der schön krystallinischen Form und der angegebenen Eigenschaften gelang es indessen nicht, übereinstimmende analytische Daten zu erhalten. Ich habe daher zunächst versucht, die gewünschte Bestätigung der Saffraninnatur dieser Körper bei einer anderen Secundärbase des β -Naphtylamins zu erlangen und habe, eingedenk des grossen Krystallisationsvermögens aller vom Paratoluidin sich ableitenden Saffranine, meine Versuche unter Anwendung von Paratolyl- β -naphtylamin fortgesetzt.

Erhitzt man Paratolylnaphtylamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Eisessig im angegebenen Molecularverhältniss, so verläuft die Reaction genau, wie es für das Phenylnaphtylamin geschildert wurde. Der entstehende Farbstoff aber ist in verdünnter Salzsäure so schwer löslich, dass er durch Zusatz von wenig Salzsäure selbst aus seiner siedenden Lösung in schönen Krystallnadeln ausfällt und daher viel leichter von der geringen Menge begleitender Verunreinigungen, welche erst beim Erkalten ausfallen, getrennt werden kann. Eine schliessliche Krystallisation aus schwach saurem, verdünntem Alkohol liefert den neuen Farbstoff im Zustande vollkommenster Reinheit. Er bildet dann haarfeine, sehr lange, metallisch violett glänzende Nadeln, welche, wie alle Saffranine, äusserst hygroskopisch und schwer verbrennlich sind. Bei der Analyse der bei 120–130° getrockneten Substanz ergaben sich alsbald die für die erwartete Zusammensetzung berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{25}H_{22}N_3Cl$	I.	II.	III.	
C	75.09	74.83	—	—	pCt.
H	5.51	6.03	—	—	»
N	10.52	—	10.37	—	»
Cl	8.88	—	—	9.41	»
	<u>100.00.</u>				

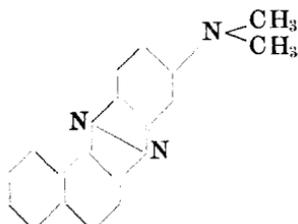
Der Farbstoff löst sich leicht mit schön blauvioletter Farbe in reinem Wasser und färbt Fasern in hübsch violetten Tönen. Ammoniak bewirkt keine Veränderung der Lösung, erst Natronlauge fällt bei reichlichem Zusatz rothe Flocken der freien Base. Diese löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und prachtvoller orange-rother Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, beim Verdünnen verändert sich die Farbe der Lösung durch schmutzigrün und reinblau in blauviolett; schliesslich fällt das Sulfat in Flocken nieder. Aeusserst charakteristisch ist das Nitrat der neuen Farbstoffbase, welches so ausserordentlich unlöslich ist, dass selbst

die verdünntesten Lösungen des Farbstoffes durch einen Tropfen Salpetersäure so vollständig gefällt werden, dass die überstehende Mutterlauge vollständig farblos erscheint. Auch diese Schwerlöslichkeit des Nitrates ist eine charakteristische Eigenschaft der Azoniumbasen und Saffranine. Dem allgemeinen Verhalten der Saffranine entspricht endlich die Art und Weise der Fällung des neuen Farbstoffes durch Platinchlorid. Der entstehende Niederschlag ist fast unlöslich und zunächst gelatinös, er verwandelt sich aber nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade in ein schweres, aus schwarzen glänzenden Nadelchen bestehendes Krystallmehl, dessen Platingehalt der angenommenen Molecularformel durchaus entspricht.

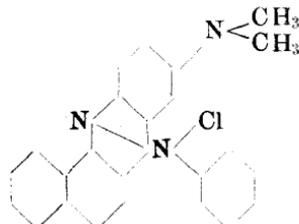
	Berechnet	Gefunden
Pt	17.13	17.29 pCt.

Ein Nitrokörper des neuen Farbstoffes wird in rothen Krystallen erhalten, wenn man denselben mit rauchender Salpetersäure übergiesst und die entstandene rothe Lösung mit Wasser fällt.

Aus dem Verhalten und der Bildungsweise der beschriebenen Farbstoffe ergibt sich zwanglos deren Constitution und Zusammengehörigkeit:



Farbstoff aus β -Naphthylamin



Farbstoff aus Paratolyl- β -naphthylamin

In dem experimentellen Beweis dieser Zusammengehörigkeit eines Eurhodins und eines Saffraninfarbstoffes scheint mir eine neue Stütze für die Richtigkeit der s. Z. von mir angenommenen Constitutionsformel der Saffranine enthalten zu sein.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.