

und 100 Theile Wasser lösten von ihm bei 17° 8.5 Theile. Von einem Präparat der sogen. *n*-Dimethylglutarsäure, das durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 190°—200° dargestellt war, lösten sich bei 19° 9.3 Theile. In beiden Fällen war also die Löslichkeit gegenüber der der reinen Säuren auf etwa das Doppelte erhöht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

80. George F. Jaubert:

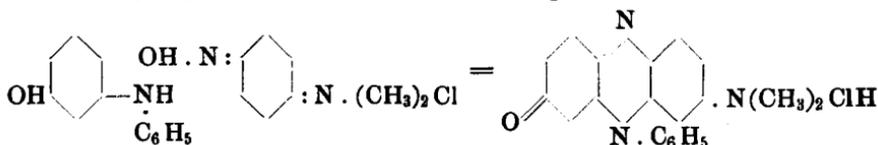
Beiträge zur Constitution der Safranine.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In dem erloschenen D. R.-P. No. 50612 wird u. A. durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf *m*-Oxydiphenylamin ein schwarzer Farbstoff erhalten, welcher wahrscheinlich der Gruppe der Oxazine angehört.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern in ganz anderem Sinne verläuft, wenn man dieselbe in Abwesenheit von Mineralsäuren vornimmt. In diesem Falle greift die Nitrosogruppe in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe des *m*-Oxydiphenylamins ein, nach der Gleichung:

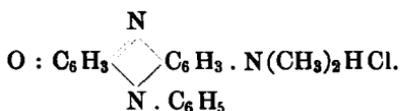


und man erhält so einen Phenazinfarbstoff und zwar ein Derivat des Safranins.

Dieser neue Farbstoff ist schön carminroth gefärbt und zeigt alle Reactionen und Eigenschaften der Safraninfarbstoffe.

Alle Monoalkyl- bzw. phenylsubstituirten Metamidophenole sind dieser Safraninbildung fähig. — Dialkylmetamidophenole, mit Nitrosodimethylanilin in Abwesenheit von Mineralsäuren condensirt, geben auch rothe Farbstoffe, welche ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Diese Bildung von Safraninderivaten erfolgt in zwei von einander trennbaren Phasen — zuerst, der Bildung des Toluylenblaus entsprechend, bildet sich ein blaues Indophenol; dann geht die Reaction weiter, unter Bildung des rothen Farbstoffes und Schliessen des Azinringes:



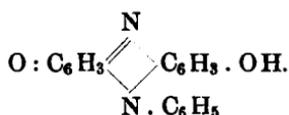
Um zu dem erwähnten rothen Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und *m*-Oxydiphenylamin zu gelangen, verfährt man folgendermaassen: 9 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, 9 g *m*-Oxydiphenylamin, 7 g geschmolzenes Natriumacetat, 400 ccm Alkohol oder Eisessig werden zusammengemischt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung sich nicht mehr beobachten lässt. — Nach dem Entfernen des Alkohols wird die Farbstoffschmelze in angesäuertem Wasser gelöst und nach dem Filtriren durch wiederholtes Füllen mit Kochsalz und Lösen in Alkohol der neue rothe Farbstoff gereinigt. — Die Ausbeute ist eine sehr unbefriedigende; es werden kaum 2 g des neuen Farbstoffes erhalten.

Ich schlage vor, den neuen Farbstoff als »Dimethylsafranin« zu bezeichnen (siehe weiter unten).

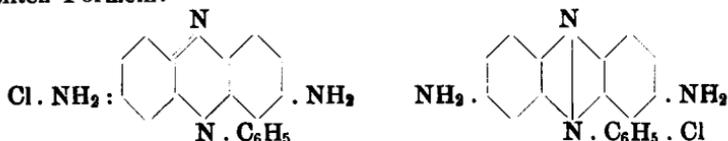
Das Dimethylsafranin bildet ein braunrothes Krystallpulver, welches aus verdünnter Essigsäure nach einigen Tagen in grünen, millimeterlangen Nadeln krystallisirt. — Das mit Kochsalz ausgeschiedene Dimethylsafranin ist das salzsaure Salz und besitzt folgende Formel: $C_{20}H_{22}N_3OCl$ (siehe die Analysen des einfachen Safranins). Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, in conc. Salzsäure mit violetter Farbe, in conc. Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe, und diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp.

In Alkohol löst sich der neue Farbstoff mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz. Mit mässig conc. Natronlauge wird das Chlorhydrat zersetzt und die Farbstoffbase gefällt. Der neue Farbstoff besitzt keinen technischen Werth, da er weder basisch genug ist, um tannirte Baumwolle echt zu färben, noch sauer genug, um Wolle in saurem Bade färben zu können.

Wird in der oben angeführten Vorschrift zur Darstellung des Dimethylsafranins das *p*-Nitrosoalkylanilin durch *p*-Nitrosophenol ersetzt, so wird ein dihydroxyliertes Phenylphenazin erhalten, wohl von folgender Constitution:



Dieser Körper ist mit dem Safranin von R. Nietzki und Otto identisch. Durch diese neue Safranolsynthese wird die Stellung der Amidgruppen im Safranin festgestellt. Das Phenosafranin besitzt also eine der folgenden möglichen und bereits von A. Bernthsen aufgestellten Formeln:



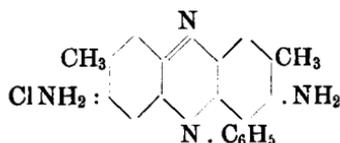
Ob das Safranin eine chinoide Bindung besitzt oder als Ammoniumbase zu betrachten ist, hoffe ich bald feststellen zu können. Ich halte jedoch die erste Formel mit der Chinoïdbindung für die wahrscheinlichste.

Die Constitution der Safraninfarbstoffe einmal festgestellt, war es leicht, eine Safraninsynthese auszuführen. Dies geschah durch Condensation eines *m*-Amidodiphenylaminderivates mit *p*-Nitrosoanilin oder Chinondichlorimid.

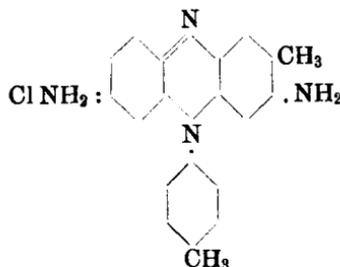
Darstellung des Safranins.

Metamidoderivate des Diphenyl- bzw. Ditolyamins sind bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch Nitriren und nachheriges Reduciren des Benzoyl-*p*-ditolyamins erhielt Lellmann ein *o*-Nitro- und *o*-Amidoderivat. Wird aber das *p*-Ditolyamin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Salpetersäure nitriert, so erhält man, allerdings in sehr geringer Menge neben anderen Producten, ein Metanitroderivat, welches durch Reduciren das Metamido-*p*-tolylamin liefert¹⁾.

Diese Base, mit Chinondichlorimid condensirt, liefert ein mit dem Safranin T des Handels isomeres Safranin. Das Safranin T wird durch Oxydation von gleichen Molekülen *p*-Toluyldiamin, Anilin und *o*-Toluidin dargestellt und besitzt folgende Constitution:



Das neue Safranin aus Chinondichlorimid und *m*-Amidoditolyamin besitzt die isomere Formel:



Die Farbstoffdarstellung wurde in folgender Weise ausgeführt: 2.5 g Metamidoditolyamin und 2.0 g Chinondichlorimid werden mit

¹⁾ Ich behalte mir vor, diese Verbindung in einer besonderen Mittheilung eingehend zu beschreiben.

50 ccm Eisessig gemischt. Das Gemisch wird im Wasserbade erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung nicht mehr stattfindet. Als dann wird die Farbstoffschmelze in heissem Wasser gelöst und die rothe Lösung vom Rückstand abfiltrirt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der reine Farbstoff bildet ein cantharidengrünes Krystallpulver, welches das salzsaure Salz der Base darstellt und sich leicht in Wasser löst mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. — Die Fluorescenz lässt sich am besten in alkoholischer Lösung beobachten. Der Farbstoff löst sich in concentrirter Salzsäure mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natriumnitrit und Ansäuern eine blaue Monodiazoverbindung, welche mit β -Naphthol combinirt ein Blau liefert. — Der neue Farbstoff besitzt stark basische Eigenschaften und färbt tannirte Baumwolle in rothen Nüancen. — Die Färbungen, welche mit diesem neuen Farbstoffe erhalten werden, sind von den Färbungen mittels Safranin T nicht zu unterscheiden. — Diese Thatsache zeigt, dass die relative Stelle der Methylgruppen im Safraninkern kaum Einfluss auf die Farbe übt.

Das aus Alkohol krystallisirte Chlorhydrat wurde analysirt und gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{19}N_4Cl$.

Procente: N 16.83, Cl 10.13.

Gef. » » 16.08, » 10.93.

Darstellung des Safranols.

Das Safranol entsteht, wie ich es schon gesagt habe, durch Condensiren des *m*-Oxydiphenylamins mit *p*-Nitrosophenol. — Die Darstellung gelingt auch durch Oxydiren eines Gemisches von *m*-Oxydiphenylamin und *p*-Amidophenol in Abwesenheit von Mineralsäuren.

Darstellung aus *p*-Nitrosophenol. 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 22 g Natronsalz des *p*-Nitrosophenols, 20 g Natronhydrat, 500 ccm Wasser werden 6 Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Rühren erhitzt. Beim Erkalten (über Nacht stehen lassen) krystallisirt das Natronsalz des Safranols in centimeterlangen flachen Nadeln aus, welche abfiltrirt werden. Aus der Mutterlauge wird das noch darin enthaltene Safranol mit 30 proc. Essigsäure gefällt. — Die Ausbeute beträgt ca. 82 pCt. der Theorie.

Darstellung aus *p*-Amidophenol. 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 14.5 g *p*-Amidophenolchlorhydrat, 10.0 g Natronhydrat werden in 500 ccm heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 g Wasser zugegeben.

Das Gemisch wird unter Rühren sich selbst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Dann werden 50 g Natronhydrat

in concentrirter Lösung zugegeben und das Gemisch auf dem kochenden Wasserbade 12 Stunden digerirt, alsdann die entstandene rothe Lösung mit viel heissem Wasser verdünnt, filtrirt und das Safranöl mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

In Wasser ist das Safranöl unlöslich, wenig löslich in Aether und Alkohol, leicht in Alkalien, wodurch es durch Säuren wieder gefällt wird.

Das Safranöl ist einsäurig und bildet saure Salze.

Das Natriumsalz gab bei der Analyse folgende Daten:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_2O_2Na$.

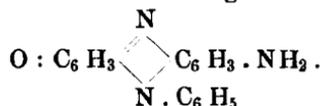
Procente: Na 7.42.

Gef. » » 7.85.

Darstellung des Safraninons.

Unter diesem Namen verstehe ich Farbstoffe, welche eine Chinongruppe und eine Amidogruppe enthalten, und welche durch Condensiren von *p*-Nitrosoaminen mit monosubstituirten *m*-Amidophenolen entstehen (siehe oben).

Das einfachste Safraninon besitzt folgende Formel:



Dieser Farbstoff entsteht auch, und sogar leichter, durch Oxydation von gleichen Molekülen *p*-Phenylendiamin und *m*-Oxydiphenylamin nach folgender Weise: 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 18.0 g salzsaures *p*-Phenylendiamin, 12.5 g Natronhydrat werden in 1 L heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 g Wasser zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren sich selbst 24 Stunden überlassen. — Dann wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, aufgeköcht und kochend heiss filtrirt. — Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Sehr schlechte Ausbeute, wie beim Dimethylsafraninon.

Der ausgeschiedene Farbstoff ist ein salzsaures Salz und wird durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Auskrystallisirenlassen nach einigen Tagen in grünlänzenden Krystallen erhalten. — Das Safraninon löst sich leicht in Wasser mit carminrother Farbe und gelber Fluorescenz, in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe, diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp. — In Alkohol löst sich das Safraninon mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz. — Mit mässig concentrirter Natronlauge wird das Chlorhydrat zersetzt und die Farbstoffbase gefällt. — Der neue Farbstoff färbt tannirte Baumwolle in unechten rothen Nüancen.

Das Safraninon wurde analysirt und gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_3OCl$.

Procente: N 13.00.

Gef. » » 12.49.

Das Safraninon enthält eine Amidogruppe, welche sich diazotiren lässt. Die blaue Diazoverbindung giebt mit β -Naphthol combinirt einen blauen Farbstoff.

Das Safraninon entsteht auch in sehr kleinen Quantitäten, nebst vielen blauen Nebenproducten, durch Erhitzen des Safranols mit Ammoniak 8 Stunden auf 180° .

Das Safraninon mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf 180° erhitzt, gab neben einer grossen Menge von Nebenproducten Spuren eines rothen Farbstoffes, welcher die Reactionen des Phenosafranins zeigte.

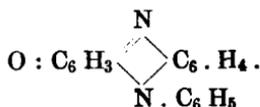
Das Safraninon geht leicht in das Safranol über durch Erhitzen am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge oder 75 procentiger Schwefelsäure.

Durch Eliminirung der Amidogruppe geht das Safraninon in das Safranon über.

Darstellung des Safranons.

Das Safranon entsteht durch Entamidirung des Safraninons oder durch Erhitzen des Safranids (Azosafranin von O. Fischer und Hepp) am Rückflusskühler mit 75 proc. Schwefelsäure.

Das Safranon besitzt folgende Constitution:



50 g Safranid (Azosafranin), 450 g Schwefelsäure - Monohydrat, 150 g Wasser werden auf $170-180^\circ$ am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt. — Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser verdünnt und die rothe Lösung kochend heiss filtrirt. — Der Rückstand (blaue Nebenproducte) wird mit heissem Wasser extrahirt.

Die Filtrate werden zusammengebracht und nach dem Erkalten zuerst die Schwefelsäure mit Natriumcarbonat beinahe neutralisirt und dann das wenig basische Safraninon mit Natriumacetat gefällt. — Aus der Mutterlauge wird das unverändert gebliebene Safranid mit Natronhydrat gefällt. Aus 50 g Safranid wurden 7 g Safranon erhalten und 6 g unverändertes Safranid wiedergewonnen.

Das Safranon wird gereinigt durch Lösen in verdünnten Mineralsäuren und Fällen mit Natriumacetat, so erhält man kleine braune Nadeln, welche kein Chlor enthalten.

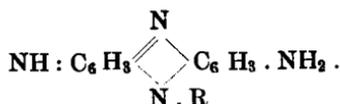
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}N_2O$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.32.

Das Safranon löst sich etwas in heissem Wasser mit fuchsinrother Farbe, sehr leicht in Alkohol, aber ohne Fluorescenz, wie alle monosubstituirten Phenylphenazine, löst sich mit braunrother Farbe und grünem Ueberschein (Dichroismus) in concentrirter Schwefelsäure.

Untersuchungen der Safraninderivate folgender Formel sind im Gange.



In dieser Formel bezeichnet R einen Alkyl- oder Benzylrest.

R. Università di Roma — Istituto Chimico, Januar 1895.

61. A. Spieckermann: Ueber Stearoxyl- und Behenoxylsäure.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Für die bei der Oxydation von Stearol- und Behenolsäure mit Salpetersäure entstehende Stearoxyl-¹⁾ bzw. Behenoxylsäure²⁾, $C_{18}H_{32}O_4$ und $C_{22}H_{40}O_4$, sind die Constitutionsformeln noch nicht ganz sicher festgestellt. Um zu entscheiden, ob sie, wie es nach den neuerdings ermittelten Constitutionsformeln der Stearol- und Behenolsäure³⁾ wahrscheinlich ist, und wie es auch V. Meyer und P. Jacobson⁴⁾ in ihrem Lehrbuch der organischen Chemie annehmen, Orthodiketoverbindungen sind, bei denen die Atomgruppe $\cdot\text{C}:\text{C}$ der Ausgangssäuren durch die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot$ ersetzt ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann einige Versuche unternommen und zunächst die gesuchten Oximverbindungen erhalten. Hiernach können die beiden Säuren jetzt als 9,10-Diketostearin- bzw. 13,14-Diketo-behensäure bezeichnet werden.

Die als Ausgangsmaterial verwendete Stearoxyl- und Behenoxylsäure wurde nach einem etwas veränderten Verfahren nach Overbeck⁵⁾ und Haussknecht⁶⁾ durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Es empfiehlt sich, diese Operation wiederholt in zahlreichen kleinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 63.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 46 und diese Berichte 26, 644.

³⁾ Diese Berichte 27, 172 u. 176.

⁴⁾ Bd. I, 519.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ loc. cit.