

## 110. George F. Jaubert: Beiträge zur Constitution der Safranine.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Vor kurzer Zeit theilte ich an dieser Stelle (siehe diese Berichte 28, 270) eine neue Synthese von Safraninderivaten mit und zeigte, dass die unsymmetrische Formel des Safranins, d. h. die von O. N. Witt und R. Nietzki aufgestellte Formel zu verwerfen und durch die symmetrische zu ersetzen sei. Die Synthese von Safraninderivaten geschah durch Condensiren von *m*-Amido- bzw. *m*-Oxydiphenylamin-derivaten mit *p*-Nitrosokörpern. Durch die Einwirkung von *m*-Amido-*p*-ditolylamin auf Chinondichlorimid gelang es mir, ein neues Safranin darzustellen, welches als Isomeres des Safranins T des Handels zu betrachten ist.

Seit meiner ersten Publication bin ich darauf hingewiesen worden, dass, ganz unabhängig von meinen Arbeiten im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld von Hrn. Dr. Rudolf Reyher Versuche in derselben Richtung angestellt worden sind, deren Ergebniss zu einer technisch ausführbaren Synthese des *m*-Amido-*p*-ditolylamins und seiner Homologen, sowie der Safranine führte. Die erhaltenen Resultate sind seitens der genannten Fabrik in einer Reihe von Patentanmeldungen niedergelegt worden.

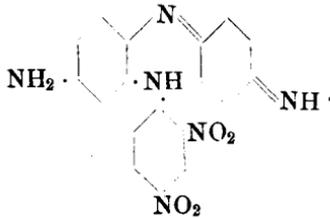
In meiner ersten Abhandlung erwähnte ich, dass diese neue Synthese von Safraninderivaten in zwei Phasen erfolgt: Zuerst der Bildung des Toluylenblaus entsprechend, bildet sich ein blaues Indamin bzw. Indophenol, dann geht die Reaction weiter unter Bildung des rothen Farbstoffs und Schliessen des Azinrings. Es war mir bis jetzt nicht gelungen, die Producte der ersten Phase in Substanz zu isoliren. Durch Condensiren von Chinondichlorimid mit *m*-Amido-*p*-ditolylamin geht die Reaction zu rasch vor sich, um das Product der ersten Phase, das blaue Indamin, isoliren zu können. Ersetzt man aber den *p*-Nitrosokörper durch ein *p*-Diamin, d. h. oxydirt man in der Kälte ein Gemisch von *p*-Phenylendiamin und *m*-Amido-*p*-ditolylamin, so erhält man mit quantitativer Ausbeute das Reactionsproduct der ersten Phase, das blaue Indamin.

Da das *m*-Amido-*p*-ditolylamin, durch Nitriren und Reduciren des *p*-Ditolylamins dargestellt, wegen der schlechten Ausbeute noch sehr unzulänglich ist und die Patentanmeldungen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer mir zur Zeit noch nicht bekannt waren, so habe ich das *m*-Amidoditolylamin durch das sehr zugängliche Dinitro-*m*-amidodiphenylamin und Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin ersetzt. Das erste dieser Producte ist schon von 13 Jahren von Leymann<sup>1)</sup>

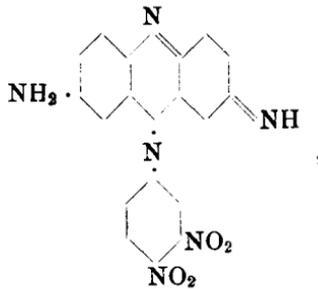
<sup>1)</sup> Leymann, diese Berichte 15, 1237.

durch Condensiren des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols mit *m*-Phenylendiamin bereitet worden. Das zweite ist von der »Société anonyme des mat. col. de St. Denis«<sup>1)</sup> durch Condensiren von Clemm'schem Dinitrochlorbenzol mit *m*-Amidodimethylanilin dargestellt worden.

Werden gleiche Moleküle von Dinitro-*m*-amidodiphenylamin und *p*-Phenylendiamin in der Kälte durch eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumbichromat oxydirt, so erhält man mit theoretischer Ausbeute ein Dinitrophenylphenylenblau von folgender Constitution:



Wird dieser Körper in wässriger oder besser alkoholischer Lösung für sich erhitzt, so geht er quantitativ in ein Dinitrosafrafin über:



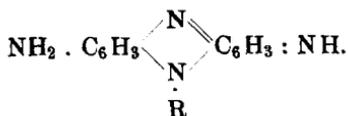
welches als Dinitroderivat des einfachen Witt'schen Phenosafrafinis zu betrachten ist.

Diese Bildung von Safraninderivaten zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Entstehung von Toluylenroth aus Toluylenblau. — Ein Safranin ist also ein am Azinstickstoff, welcher nicht in *p*-Stellung zu den Amidgruppen des Phenazinkerns steht, substituirtes Toluylenroth. — Bestimmt wissen wir aber (besonders durch das gleiche Verhalten der beiden Amidgruppen), dass im Toluylenroth die beiden Azinstickstoffe durch eine Valenz verbunden sind:



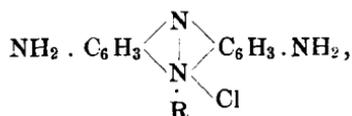
<sup>1)</sup> D. R.-P. 54157 (siehe Friedländer, II, 183).

Im Safranin aber haben wir sehr wahrscheinlich eine chinoide Bindung in dem einen der Benzolkerne:



Im Toluylenroth ist der wirkliche Phenazinring enthalten. — Im Safranin ist der Ring dagegen offen, so dass das Safranin vielmehr als Derivat des Hydrophenazins zu betrachten ist. — Diese Annahme würde vielleicht das verschiedene Verhalten von Toluylenroth und Safranin (hauptsächlich den verschiedenen Basencharakter der beiden Farbstoffe) erklären, ohne die Annahme einer Ammoniumverbindung nöthig zu machen.

Gehören die Safranine zu den quaternären Ammoniumbasen folgender Formel:

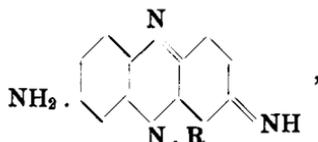


so müssen die zwei Amidogruppen ein gleiches Verhalten (insbesondere gegen salpetrige Säure) zeigen. — Dieses ist aber nicht der Fall. — Das einfache Phenosafranin, in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, giebt nur eine Monodiazoverbindung und keine Tetrazoverbindung, wie das Toluylenroth. — Nach R. Nietzki<sup>1)</sup> giebt das Phenosafranin durch Diazotiren in concentrirter schwefelsaurer Lösung eine grüne Tetrazoverbindung. Diese Tetrazoverbindung soll aber sehr unbeständig sein und ist niemals analysirt worden.

Wird die Monodiazoverbindung des Phenosafranins in alkoholischer Lösung gekocht, so entsteht das Safranid, das entamidirte Phenosafranin. — Ist das Safranid eine Ammoniumbase, so muss auch die Amidogruppe des Safranids sich diazotiren lassen. — Dieses ist aber nicht der Fall. — Sogar in concentrirter Schwefelsäurelösung habe ich niemals eine Diazoverbindung des Safranids erhalten können. — Die braunen Lösungen, welche erhalten wurden, liessen sich nicht mit Phenolen oder Aminen combiniren. — Da wir aber keine aromatischen Diazoverbindungen kennen (mit Ausnahme derjenigen, welche in *o*-Stellung eine Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten und ein inneres Anhydrid bilden), welche sich mit Aminen oder Phenolen nicht combiniren lassen, so ist es erlaubt anzunehmen, dass eine Diazoverbindung des Safranids bezw. eine Tetrazoverbindung des Safranins nicht entstehungsfähig ist.

<sup>1)</sup> R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 208.

Wohl möglich ist es auch, dass das Safranin in concentrirter schwefelsaurer Lösung eine andere Constitutionsformel besitzt, wie diejenige der rothen einsäurigen Salze. Nehmen wir aber an, dass sowohl in der Base wie in den rothen einsäurigen Salzen eine chinoide Bindung vorhanden ist (wie dieses im nahestehenden Safranol und Safranolsalze bestimmt ist):



so wird das Verhalten der Safraninfarbstoffe, hauptsächlich die Bildung nur einer Monodiazoverbindung leicht erklärlich.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung von Dinitrosafraninen war schon vor 6 Jahren Gegenstand des jetzt erloschenen Patents No. 54157 der »Société anonyme des mat. col. de St. Denis«. In diesem Patent wurde nur die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodialkylanilin auf Dinitro-dimethyl-*m*-amidodiphenylamin beansprucht.

Da das Dinitro-dimethyl-*m*-amidodiphenylamin in der Literatur noch nicht beschrieben ist, so werde ich seine Darstellung und Eigenschaften kurz angeben.

Nach Vorschrift des genannten Patents erhält man das *m*-Amidodiphenylaminderivat durch Condensiren von 1. 2. 4-*m*-Dinitrochlorbenzol mit *m*-Amidodimethylanilin. Da das salzsaure Salz dieser Base zugänglicher ist wie die Base selbst, so habe ich nach folgendem Verfahren gearbeitet:

21 g salzs. *m*-Amidodimethylanilin, 20 g Dinitrochlorbenzol, 10 g geschmolzenes Natriumacetat und 200 ccm Alkohol werden 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird mit viel kaltem Wasser gefällt, das abgeschiedene Product filtrirt und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 28 g. Theorie 30 g.

Das Rohproduct wird aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt. Aus Alkohol erhält man schöne granatrothe Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen.

Das Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in Mineralsäuren. Durch Zugabe von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung fällt ein Nitroso-derivat in scharlachrothen Flocken aus.

Analyse: Ber. für  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Procente: N 18.54.

Gef.        »        » 18.40.

Das Dinitro-*m*-amidodiphenylamin wurde nach derselben Methode dargestellt. In obiger Vorschrift hat man nur die 21 g salzs. *m*-Amidodimethylanilin durch 18 g salzs. *m*-Phenylendiamin zu ersetzen. — Ausbeute 25 g (Theorie 27.5 g). Kleine rothe Krystalle, Schmelzpunkt 172° (Leymann).

Dinitrotetramethylsafranin (Farbstoff des D. R.-P. 54157). Durch Oxydiren in der Kälte von gleichen Molekülen Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin und *p*-Amidodimethylanilinsulfat entsteht in vorzüglicher Ausbeute ein blaues Zwischenproduct (Dinitrophenyl-amido-Bindschedler's-Grün), welches durch Erhitzen in das Dinitrotetramethylsafranin übergeht.

Da die Darstellung dieses Farbstoffes identisch ist mit derjenigen des Dinitrophenosafranins, so werde ich nur die Darstellung des letztgenannten Farbstoffes angeben.

Dinitrophenosafranin. Zwischenproduct: 27 g Dinitro-*m*-amidodiphenylamin, 18 g salzs. *p*-Phenylendiamin, 20 g geschmolzenes Natriumacetat und 1 L 95 procentige Essigsäure werden 1/2 Stunde gekocht, bis Alles in Lösung gegangen ist. — Beim Erkaltenlassen, unter Rühren, scheiden sich die gelösten Basen in feiner Vertheilung ab. — Dann wird bei einer 10° nicht überschreitenden Temperatur 666 cem 1/10 Normal-Bichromatlösung = 20 g  $K_2Cr_2O_7$  zugegeben. — Das blaue Zwischenproduct bildet sich sofort und scheidet sich ab. Man rührt noch 2 Stunden, versetzt mit 2 L Wasser, filtrirt und presst ab. Der Presskuchen wird zuerst bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und endlich im Vacuum über Schwefelsäure.

So erhält man 40 g des Dinitrophenylphenylenblaus.

Dieser Farbstoff bildet ein blaues krystallinisches Pulver mit kupferglänzendem Reflex. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es und hinterlässt einen kleinen Rückstand von Chromoxyd. — Die Reinigung dieses Indamins ist keine leichte, in Wasser ist es so gut wie unlöslich und beim Stehenlassen seiner alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur geht es schon zum Theil in das Safranin über. — Eine Reihe von Stickstoffbestimmungen gaben sämmtlich zu niedrige Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_6O_4$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 19.52, 19.85, 19.73.

Das Indamin ist fast unlöslich in Wasser, es löst sich in kaltem Alkohol mit himmelblauer Farbe in heissem Alkohol mit der rothen Farbe des Safranins. — Das Indamin wird durch Mineralsäuren zersetzt unter Gelbfärbung.

Safranin. 5 g Indamin und 100 cem Alkohol werden 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Das Indamin geht nach und nach in Lösung. — Ist das ganze Indamin in Reaction getreten, so wird der Alkohol abdestillirt und der trockene Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt. Die Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz das salzsaure Dinitrophenosafranin gefällt. So erhält man 2.5 g eines etwas Kochsalz enthaltenden krystallinischen Pulvers. — Um das Dinitrophenosafranin aschenfrei zu erhalten, wird das rohe salzsaure Salz mit kochendem, absolutem Alkohol extrahirt. — Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das salzsaure Dinitrophenosafranin in kleinen grünglänzenden Krystallen ab, welche 1.8 g wiegen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13} \cdot N_6O_4Cl$ .

Procente: N 20.36.

Gef. » » 19.52.

Das salzsaure Dinitrophenosafranin löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit carminrother Farbe, in Salzsäure mit himmelblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. — Durch die Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine violettblaue Diazoverbindung. — Das Dinitrophenosafranin färbt tannirte Baumwolle in blauerer Nüancen wie Safranin T. Durch Einführung von Nitrogruppen in die am Azinstickstoffe substituirte Phenylgruppe tritt also eine Veränderung der Farbe von Roth in Blau ein.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Università di Roma. Istituto Chimico. März 1895.

### III. Br. Pawlewski: Ueber das Diphenyl-*o*-phtalid.

(Eingegangen am 14. März.)

Das Diphenyl-*o*-phtalid,  $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(C_6H_4C_6H_5)_2 \end{array}$ , kann

man leicht und mit guter Ausbeute nach der Methode von Friedel und Crafts erhalten, wobei das Resultat immer ein und dasselbe bleibt, ob man 1 oder 2 Moleküle Diphenyl auf 1 Molekül Phtalylchlorid nimmt — in beiden Fällen entsteht das Diphenyl-*o*-phtalid.

Zu 15 g Diphenyl, welches in 7 g Phtalylchlorid unter Erwärmen aufgelöst wurde, setzt man nach und nach mehr als 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Es entwickelt sich Salzsäure, die anfangs fuchsinrothe Masse nimmt alsbald eine blaue und zuletzt eine schmutzig-grüne