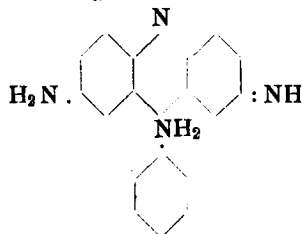


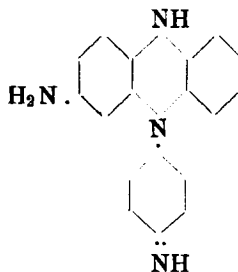
273. R. Nietzki: Beiträge zur Constitution der Safranine.
(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter obigem Titel publicirte Hr. G. J. Jaubert¹⁾ in zwei Abhandlungen die Resultate einer Arbeit, durch welche er eine definitive Lösung der Frage nach der Constitution der Safranine herbeizuführen glaubt.

Jaubert hat gefunden, dass sich die Metamido- bzw. Hydroxylderivate des Diphenylamins mit Paradiaminen zu Körpern der Safraninreihe zusammenoxydiren lassen und zieht daraus den Schluss, dass diesen Farbstoffen die symmetrische Constitution zukommt. Hr. Jaubert befindet sich hier in einem Irrthum, denn die Synthese aus den metasubstituirten Diphenylaminen ist ebensowenig wie die Bildung der Körper aus dem Paradiamidodiphenylamin oder bei dem Zusammenoxydiren von Paradiaminen mit Monaminen im Stande, für die eine oder andere Formel einen Beweis zu liefern. Wenn wir den einfachsten Fall dieser Art, die gemeinschaftliche Oxydation des bis jetzt noch nicht bekannten *m*-Amidodiphenylamins mit Paraphenyldiamin zu Phenosafranin ins Auge fassen und dabei das als Zwischenproduct auftretende Indamin nach folgendem Schema formuliren:



so scheint es ganz klar, dass bei der Condensation zum Safranin der Orthostickstoff im Sinne der punktirten Linie in den ursprünglichen Paradiaminrest eingreifen muss. Kehrt man aber die Formel des Indamins in folgender Weise um:



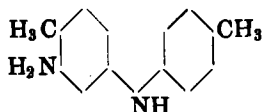
so scheint ein Eingreifen des chinoiden Stickstoffs in den nur einmal substituirten Kern (im Sinne der hier punktirten Linie) ebenso

¹⁾ Diese Berichte 28, 270 u. 508.

plausibel. Die Bildung unsymmetrischer Safranine ist also hier, wie bei allen anderen Reactionen ebenso möglich wie die der symmetrischen. Ich habe bald nach dem Bekanntwerden des Patentes der Farbenfabriken vorm. [Bayer & Co., welches die Synthese von Metaamidoditoly- und Tolyphenylaminen zum Gegenstand hat, mit Hilfe dieser Körper Safranine dargestellt und hoffte, wenn auch auf anderem Wege, eine Lösung der Safraninfrage herbeizuführen. Wenn ich hier meine noch sehr unvollständigen Versuche und die noch auszuführenden Reactionen kurz skizzire, so geschieht es hauptsächlich, weil ich die Erfahrung machen musste, dass der Trugschluss, welchen Hr. Jaubert aus seinen Versuchen zieht, von den meisten Fachgenossen nicht als solcher erkannt worden ist und weil seitdem für Viele die symmetrische Safraninformel als bewiesen gilt.

Wenn wir für die beiden möglichen Auffassungen die obigen Beispiele beibehalten, so unterscheiden sich die hier stattfindenden Prozesse dadurch, dass im ersten Falle der Diphenylaminstickstoff in den Paradiaminrest, im zweiten der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreift. Für das Zustandekommen eines symmetrischen Safranins ist es demnach durchaus nöthig, dass das benutzte Paradiamin noch ersetzbare Wasserstoffatome im Kern enthalte, während bei Besetzung der vier freien Stellen nur unsymmetrische Safranine gebildet werden können. Ein Paradiamin mit besetzten Stellen ist das von Nef beschriebene Diamidodurolo, ferner das Diamidochlorpseudocumol von Nietzki und Schneider. Leider besitzen beide Körper eine nur geringe Beständigkeit und zeigen grosse Neigung durch Oxydationsmittel in die betreffenden Chinone überzugehen.

Ich habe Diamidodurolo mit dem aus *m*-Toluyldiamin durch Erhitzen mit Paratoluidin dargestellten *m*-Amidoditolyamin:



mit grosser Vorsicht zusammenoxydirt.

Es bildete sich hier ein Farbstoff, dessen rothe Färbung zu Anfang auf ein Safranin schliessen liess. Der Mangel an Fluorescenz, sowie der Uebergang in eine gelbe Base bei der Behandlung mit Alkali, liess jedoch vermuthen, dass hier eine Stickstoffabspaltung stattgefunden hatte. Die Analyse bestätigte diese Annahme, es war hier offenbar ein Stickstoffatom durch Sauerstoff ersetzt worden.

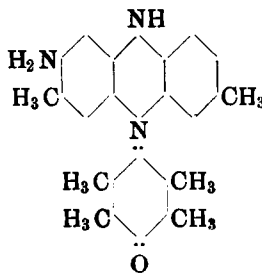
Der Körper bildet ein schwerlösliches Nitrat, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt wurde.

Die Ausbeute an Farbstoff ist eine sehr schlechte, da bei grösster Vorsicht stets Durolochinon auftritt, das Material ist kostspielig und daher

kam es, dass das bisher vorhandene Nitrat nur zu einigen Analysen reichte, welche zeigen, dass das bei 100° getrocknete Salz noch wasserhaltig ist, abgesehen von diesem Wassergehalt aber gut auf die Formel $C_{24}H_{25}N_3OHNO_3$ stimmen. Der Wassergehalt würde $\frac{1}{2}$ Molekül betragen.

Analyse: Ber. f. $C_{24}H_{25}N_3OHNO_3$ Proc.: C 66.36, H 5.99, N 12.90.
 » mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O » » 65.09, » 6.09, » 12.64.
 Gef. » » 65.06, 64.97, » 6.02, 6.22, » 13.30.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass hier ein Repräsentant der Klasse vorliegt, welche Hr. Jaubert mit dem Namen »Safraninone« belegt, und die Bildung lässt hier nur die unsymmetrische Formel ¹⁾:



zu. Wenn es aber unsymmetrische Safraninone giebt, so ist die Existenz unsymmetrischer Safranine zum mindesten wahrscheinlich.

Ich setze diese Versuche fort und möchte zunächst für die hier beschriebene Verbindung und ihre Analogen noch mehr analytisches Material beibringen.

Im Interesse der Sache wäre übrigens erwünscht, wenn auch Hr. Jaubert sich entschliessen würde, die Zusammensetzung seiner Substanzen durch beweisende Analysen festzustellen.

Auch auf anderem Wege liesse sich die Frage, ob Safranin symmetrisch oder unsymmetrisch ist, mit Hülfe der *m*-Amido- oder Oxydiphenylamine lösen. So müssten aus Dimethyl-*m*-Amidodiphenylamin und Paraphenyldiamin einerseits und Metaamidodiphenylamin und Dimethylparaphenyldiamin andererseits dargestellte Safranine identisch sein, wenn die Constitution symmetrisch, verschieden wenn sie unsymmetrisch ist.

Was die von mir früher angenommene inzwischen von Schraube ²⁾ angezweifelte Verschiedenheit der aus Dimethylparaphenyldiamin und Anilin, sowie aus Paraphenyldiamin Anilin und Dimethylanilin

¹⁾ Ich möchte hier zunächst auf die Frage, ob diese Körper Hydroxyle oder Chinonwasserstoff, ferner ob die Safranine nur Amido- oder auch eine Imidgruppe enthalten, nicht näher eingehen. Hier scheinen, je nachdem Base oder Salz vorliegt, tautomere Formen aufzutreten.

²⁾ Chem.-Ztg.

dargestellten Safranine betrifft, so sind mir allerdings in letzter Zeit manche Zweifel darüber aufgetaucht. Die von Hrn. Schraube aufgestellte Vermuthung, dass mein Product mit Phenosafranin verunreinigt war, muss ich zunächst als entschieden unrichtig zurückweisen. Der Körper, welchen ich nach der zweiten Methode erhielt, war durchaus einheitlich, aber nachträglich ausgeführte Analysen stimmten fast besser auf ein Mono- als auf ein Dimethylsafranin, obwohl das angewandte Dimethylanilin monofrei war. Es scheint demnach fast, als ob unter Umständen eine theilweise Aboxydation der Methylgruppe stattfände.

Ich habe bisher viele vergebliche Versuche gemacht, um das zu den oben angedeuteten Versuchen erforderliche Dimethyl-*m*-Amidodiphenylamin, sowie das *m*-Amidodiphenylamin selbst, darzustellen, hoffe aber hier schliesslich zu dem erwünschten Resultat zu gelangen.

Die Bildung von Safranin aus *m*-Amidodiphenylaminen aber lässt noch einen Schluss auf eine andere Körperklasse ziehen; auf die Mauveïne und das Indazol, welche ihrer Entstehung nach echte Safraninderivate sein sollten.

Das Indazol bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin, dem Phenylderivat des *m*-Amidodiphenylamins, während das einfachste Mauveïn aus diesem durch Condensation mit Nitrosoanilin entsteht.

Fischer und Hepp zählen diese Körper gegenwärtig zu den Indulinen und schliesslich dürfte man vielleicht doch zu dem Schluss gelangen, dass beide Körperklassen zu identificiren wären.

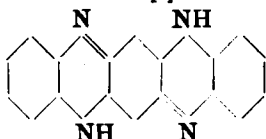
Basel. Universitätslaboratorium.

274. B. Nietzki: Ueber Fluorindine.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im diesjährigen 3. Hefte dieser Berichte¹⁾ sprechen die Herren O. Fischer und E. Hepp ihre Missbilligung darüber aus, dass ich mir erlaubt habe, in meinem Lehrbuch über organische Farbstoffe einige Bedenken gegen die von ihnen aufgestellte Constitutionsformel der Fluorindine zu äussern.

Ich habe dort gesagt, dass das einfachste rein aromatische Fluorindin gemäss der Fischer und Hepp'schen Constitutionsformel



¹⁾ Diese Berichte 28, 293.