

193. D. Hardin: Ueber die Bildungsreactionen der Safranine.

(Eingegangen am 6. April.)

Unter den Arbeiten, welche in der Absicht, den Reactionsengang bei der Bildung von Safraninen zu erklären, unternommen worden sind, sind die von Prof. Nietzki die wichtigsten. In einer dieser Arbeiten ¹⁾ hat Hr. Nietzki gezeigt, dass nicht alle primären Monoamine bei der Zusammenoxydation mit *p*-Diaminodiphenylamin zur Safraniubildung fähig sind. Eine solche Schlussfolgerung scheint sehr sonderbar, und da diese Untersuchung im Jahre 1886 publicirt wurde, als die Xylidine erst noch wenig studirt waren, habe ich mich auf Anregung von Hrn. Director Dr. E. Noelting mit der Vervollständigung dieser Angaben beschäftigt. Die Frage war besonders interessant, da Hr. Nietzki sagt ²⁾: »... Aus diesen Thatsachen geht wohl zur Genüge hervor, dass in den Benzolkern eingeführte Methylgruppen einem Monoamin, je nach ihrer Stellung, die Safraninbildungsfähigkeit nehmen können. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich aus den angeführten Beispielen nicht ableiten, doch haben die Basen mit besetzter *o*-Stellung kein Safranin gebildet«. Die Ableitung einer präciseren Gesetzmässigkeit war aber wünschenswerth.

Meine Untersuchungen bestätigen genau alle Angaben des Hrn. Nietzki. In allen Fällen wurde bei der Bereitung der Safranine auf folgende Weise vorgegangen: Die neutrale 1-procentige Lösung vom salzsauren Salz des Monoamins und schwefelsauren *p*-Diaminodiphenylamins wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von dem halben Gewicht der Basen an Oxalsäure erhitzt. In die heisse Lösung wurde das Doppelte des Basengewichts an Braunstein gegeben. Der Letztere wurde aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat bereitet. Die Mischung wurde 4—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und heiss vom gebildeten Niederschlag abfiltrirt. Dann setzte ich zu der rothen oder violetten Lösung Soda, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Es wurde hierauf filtrirt und aus der Lösung das Safranin mit Kochsalz ausgesalzen. Zur Reinigung des Rohproducts löste ich dasselbe in kleinen Mengen Wasser, fällte es in der Form des Nitrats mittels Kalisalpeter aus und krystallisirte das Nitrat aus mit Salpetersäure angesäuertem kochendem Wasser 2—3 Mal um. So werden die Nitrate in Form von grünen, metallisch glänzenden Krystallen erhalten. Da alle ihre Reactionen die Natur dieser Verbindungen zweifellos bestätigen, begnügte ich mich mit Stickstoffsbestimmungen zweier von ihnen.

B₁-4-Amino-B₂-4-amino-6-methyl-B₃-3-methylbenzo-
safraninnitrat.

0.1785 g Sbst.: 31.1 ccm N (23°, 730 mm).

C₂₀H₂₁N₄.NO₃. Ber. N 18.57. Gef. N 18.84.

¹⁾ Diese Berichte 19, 3163.

²⁾ Ibid.

B₁-4-Amino-B₂-4-amino-B₃-3-methylbenzosafraninnitrat.
 0.1845 g Subst.: 33.2 ccm N (24.5°, 732.3 mm).

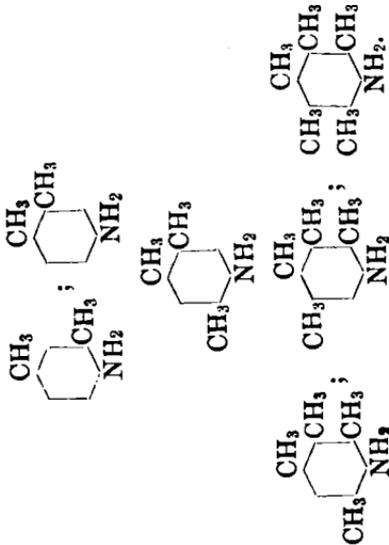
C₁₉H₁₉N₄.NO₃. Ber. N 19.28. Gef. N 19.37.

Die erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammen-
 gestellt.

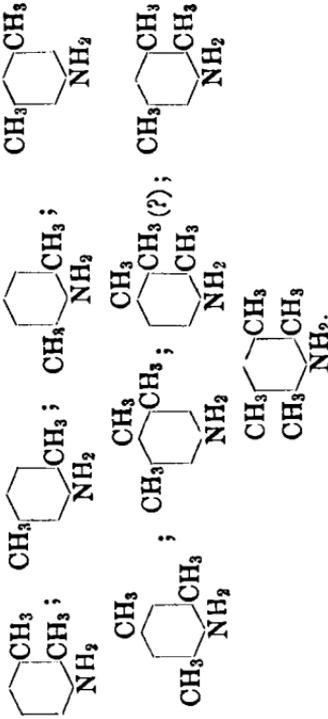
Safranin bildende Basen.

Anilin.

o-, *m*- und *p*-Toluidin.



Safranin nichtbildende Basen.



die Ueberführung des Products in das Nitrat und 2 — 3-malige Umkrystallisation des Letzteren aus warmem Wasser abgeschlossen.

Die Nitrate der auf solche Weise erhaltenen Safranine krystallisiren in kleinen, grünlich-braunen, schwach metallglänzenden Nadelchen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nur für die zwei folgenden Safranine ausgeführt.

B₁-4-Dimethylamino-B₂-4-amino-6-methyl-B₃-3-methylbenzosafraninnitrat.

0.1623 g Sbst.: 25.2 ccm N (21.5°, 740 mm).

C₂₂H₂₃N₅O₃. Ber. N 17.28. Gef. N 17.50.

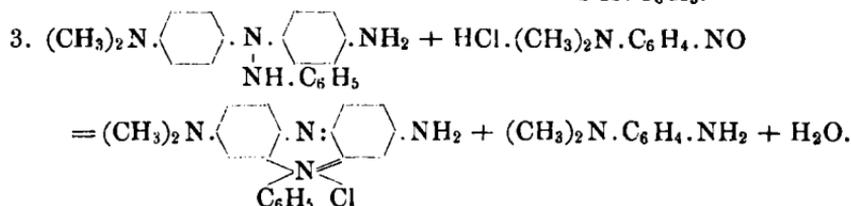
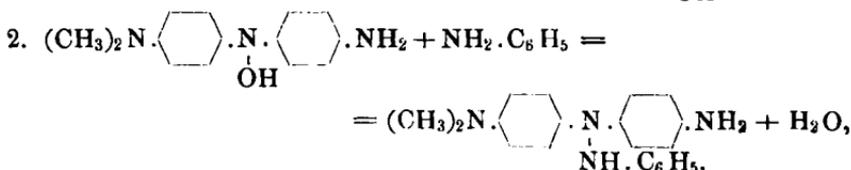
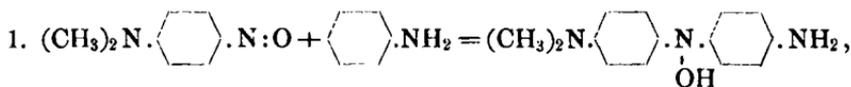
B₁-4-Dimethylamino-B₂-4-amino-3.6-dimethyl-B₃-2.5-Dimethylbenzosafraninnitrat.

0.2015 g Sbst.: 29.1 ccm N (22°, 732 mm).

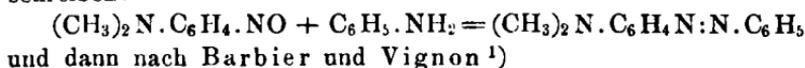
C₂₄H₂₇N₅O₃. Ber. N 15.45. Gef. N 15.74.

Aus dieser Thatsache folgt, dass die Safraninbildungsreaction zwischen salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Monamin ohne die Indaminbildung stattfindet, und dass Safranine nur im Falle der Monamine mit freier *p*-Stellung sich bilden können.

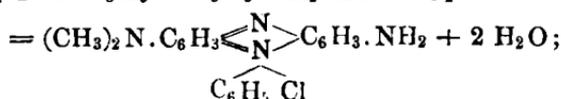
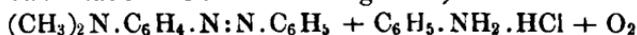
Berücksichtigt man dies, so scheint der einzig mögliche Gang der Reaction der folgende zu sein:



Allerdings kann man statt der Gleichungen 1 und 2 die folgende schreiben:



und dann nach Barbier und Vignon ¹⁾



¹⁾ Bl. 48, 772.

aber dieses Schema erklärt nicht, warum sich im Falle des *p*-Toluidins kein Safranin bildet. Ferner entsteht beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin in alkoholischer Lösung im Laufe von 3—4 Stunden ein safraninähnliches Product. Um es in reinem Zustande zu haben, verdünnte ich die erhaltene, schmutzigbraune Lösung mit Wasser, goss einen Ueberschuss Ammoniak hinzu und filtrirte von abgeschiedenem Harz ab. Hierauf säuerte ich die klare violette Flüssigkeit stark an und engte auf dem Wasserbade ein, wobei die violette Färbung der Lösung in eine intensiv blaue übergeht. Hierauf gab ich zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Sublimat; bei letzterer Operation scheidet sich das Doppelsalz von Basen- und Quecksilber-Chlorid aus, welches ich nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirte und 2—3 Mal aus warmem Alkohol umkrystallisirte. Dieses Salz krystallisirt in mikroskopischen, fast schwarzen, metallglänzenden Nadelchen; es ist sehr schwer löslich in kaltem und warmem Wasser, leichter in Alkohol in der Wärme und sehr leicht in verdünnten Säuren. Die Base selbst giebt Salze mit Salzsäure und Salpetersäure, welche so löslich in Wasser sind, dass sie daraus nicht krystallisirt erhalten werden können. Mit überschüssiger Salzsäure giebt die Base eine blaue Färbung, mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne. Alkalien, aber nicht Ammoniak, scheiden die freie Base aus ihren Salzen in der Kälte ab. Dies zeigt, dass in diesen Salzen die sauren Radicale sich nicht mit fünfwerthigem Stickstoff verbinden.

0.1730 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 726.6 mm). — 0.4285 g Sbst.: 0.2775 g AgCl. — 0.1625 g Sbst.: 0.2552 g CO₂.

C₂₆H₂₃N₄Cl. HgCl₂. Ber. N 8.42, Cl 15.94, C 43.00.

C₂₂H₂₃N₄Cl. HgCl₂. Ber. » 8.63, » 16.33, » 40.67.

(Bindschedler'sches Violet.) Gef. » 8.87, » 16.09, » 42.80.

Es scheint somit, dass ich in diesem Falle B₁-4-Dimethylamino-B₂-4-dimethylaminomethylphenazonium erhalten habe. Die Bildungsweise desselben kann nur durch das erste Schema erklärt werden:

