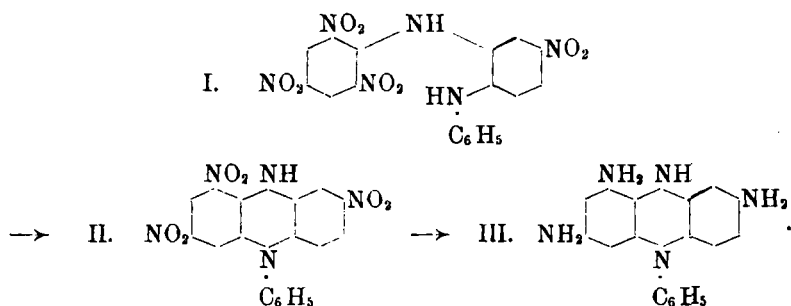


389. F. Kehrman und José Riera y Puntí:
Über ein Isomeres des Aposafranins und das dritte Isomere
des Phenosafranins.

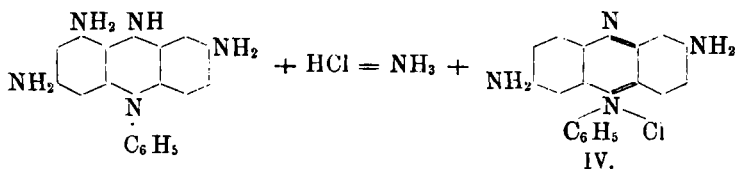
(Eingegangen am 9. August 1911.)

Theoretischer Teil.

Pikryl-phenyl-nitro-*o*-phenylendiamin (Formel I) wird durch alkoholische Natronlauge unter Abspaltung von NO_2H zu Trinitro-phenyl-dihydrophenazin (Formel II), welches durch Zinnchlorür und Salzsäure in das entsprechende Triamin (Formel III) übergeht.



Letzteres verliert durch kurzes Erwärmen in schwach alkoholischer Lösung Ammoniak und verwandelt sich in ein neues Isomeres des Phenosafranins, das 2.6-Diamino-phenyl-phenazonium, dessen einsäurige Salze (Formel IV) violettblaue wäßrige Lösungen geben.

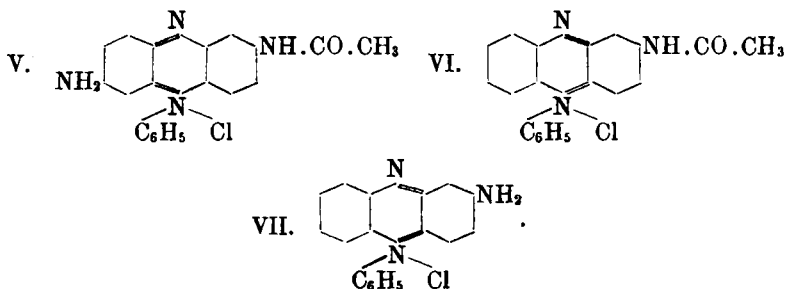


Der Vorgang ist der Synthese des Aposafranins aus Pikryl-phenyl-*o*-phenylendiamin¹⁾ völlig analog.

Das neue Iso-phenosafranin wird durch kaltes Essigsäureanhydrid in ein Monoacetyl-Derivat (Formel V) übergeführt. Die nicht acetylierte Amino-Gruppe läßt sich in ihm durch Wasserstoff ersetzen und es resultiert das Acetyl-Derivat eines Isomeren des Aposafranins, das

¹⁾ B. 33, 3078 [1900].

2-Acetamino-phenyl-phenazonium, dessen Salze braunrot sind und durch Verseifen die schmutzig blauen, sehr unbeständigen Salze des Iso-aposafrafrans selbst liefern (Formel VII und VIII).



Experimenteller Teil.

Tetranitro-2.4.6.5'-Phenylamino-2'-Diphenylamin,
Formel I, S. 2622,

wird durch Erwärmen gleicher Moleküle Pikrylchlorid und 4-Nitro-2-aminodiphenylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Vor Beendigung der Einwirkung setzt man 1 Molekül Natriumacetat hinzu, erwärmt noch einige Minuten zum Sieden, kühlt dann ab, filtriert und wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser. Der Körper bildet braungelbe, in Alkohol wenig, in Wasser unlösliche Krystalle, welche sich oberhalb 174° dunkelfärben und zersetzen. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

$C_{19}H_{12}N_6O_8$. Ber. N 19.09. Gef. N 18.80.

1.3.7-Trinitro-10-phenyl-dihydrophenazin, Formel II, S. 2622.

Zur alkoholischen Suspension des beschriebenen Diphenylamin-Derivates setzt man tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Natronlauge. Die zuerst entstehende dunkelrote Lösung wird bald schmutzig violett und erstarrt zum Krystallbrei des Natriumsalzes des Kondensations-Produkts. Man saugt nach 2 Stunden ab, erhitzt den Niederschlag mit Wasser zum Sieden, saugt nochmals ab, trocknet und krystallisiert zur Analyse einen Teil aus Nitrobenzol um. Die so erhaltenen schwarzvioletten Nadelchen zersetzen sich oberhalb 265°, sind in Alkohol und Wasser unlöslich, löslich mit violetter Farbe in heißer alkoholischer Natronlauge.

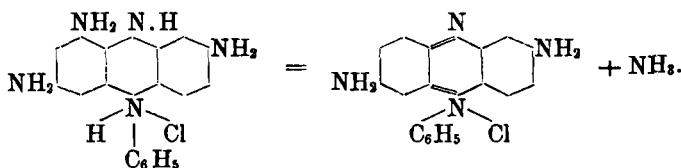
$C_{18}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 54.96, H 2.79, N 17.81.
Gef. » 55.16, » 3.12, » 17.06.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe; auf Wasserzusatz entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag.

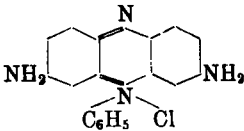

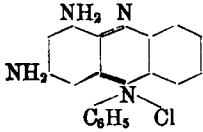
Salze des 2,6-Diamino-phenyl-phenazoniums,
Formel IV, S. 2622.

Der letztbeschriebene Körper wird in der 10-fachen Menge Eisessig suspendiert, mit etwas mehr als der zur vollständigen Reduktion der Nitro-Gruppen notwendigen Quantität Zinnchlorür und der nötigen Salzsäure versetzt und etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erhaltene grünliche Lösung erstarrt während des Erkaltsens zu einem Brei goldglänzender, gelber Krystalle eines Zinndoppelsalzes des Triamino-phenyl-dihydrophenazins, welches nach einigen Stunden abgesaugt und mit 20-prozentiger Salzsäure etwas gewaschen wird.

Zur Verwandlung in das neue Isomere des Phenosafranins löst man je 5 g in je 1 l Wasser und neutralisiert vorsichtig mit Natriumbicarbonat, wodurch Zinnhydroxyd ausfällt, welches man abfiltriert und mit Wasser wäscht. Das grünlichgelbe Filtrat wird nun auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis es rein dunkelblau geworden ist, wozu 1—2 Stunden erforderlich sind. Durch Aussalzen mit Kochsalz erhält man dann das Chlorid des neuen Farbstoffs in Gestalt bronzeglänzender, schwarzvioletter Krystalle. Seine Entstehung entspricht folgender Gleichung:



Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von ganz wenig Salzsäure kann man das Chlorid in größeren prismatischen Krystallen erhalten, welche die folgenden Eigenschaften besitzen. Sie sind in Wasser leicht mit violettstichig-blauer, in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich; durch wenig Mineralsäure schlägt die Farbe nach fuchsinrot um unter Bildung eines zweisäurigen Salzes. Schwach rauchende Schwefelsäure löst mit brauner, gewöhnliche konzentrierte mit rein grünblauer Farbe, welche auf genügenden Wasserzusatz in fuchsinrot und durch Neutralisieren in violettblau übergeht. Es existieren demnach, wie beim Phenosafranin 4 Salzreihen. Interessant ist, daß die Farben-Folge beim Ansäuern der wäßrigen Lösungen der beiden Farbsalze teilweise die entgegengesetzte ist. In der nachfolgenden kleinen Übersicht sind diese Reaktionen unter Hinzuziehung des früher beschriebenen grünen Iso-safranins zusammengestellt.

Farbstoff	in Wasser	in verdünnter Salzsäure	in konzentrierter Schwefelsäure	in rauchender Schwefelsäure
	rot	blau	grün	braunrot
	blau	rot	grün	braunrot
	grün	rot	grüngelb	braungelb

Tannierte Baumwolle wird von dem neuen Isoafranin trüb grünlichblau angefärbt, die Färbung ist säureempfindlich und wird schon durch verdünnte Salzsäure in ein reines Rot umgewandelt. Durch Waschen erscheint wieder die blaue Farbe. Alkalien und Seife sind ohne Einfluß auf letztere.

In verdünnten Lösungen der neutralen violettblauen Salze erzeugt Natronlauge keine Änderung, konzentrierte werden flockig blau gefällt. Äther löst teilweise mit violetter Farbe.

Das Chloroplatinat ist ein in Wasser unlöslicher, schwarzvioletter, krystallinischer Niederschlag. Er wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{18}H_{15}N_4)_2PtCl_6$. Ber. C 43.99, H 3.05, N 11.40, Pt 19.75.

Gef. » 43.96, » 3.33, » 11.28, » 19.64.

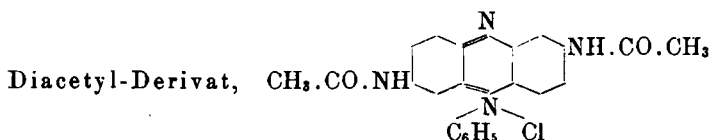
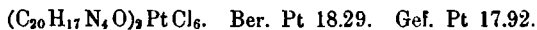
Monacetyl-Derivat, Formel V, S. 2623.

Läßt man das feingepulverte Chlorid, mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid gemischt, über Nacht stehen, so schlägt die anfangs tiefblaue Farbe der Mischung in rotviolett um. Man verdünnt mit viel Wasser, erhitzt bis zur Lösung, filtriert und versetzt mit etwas Kochsalzlösung, wodurch das Chlorid des Monacetylderivats fast völlig in rotbraunen Nadelchen auskrystallisiert. Sie sind in kaltem Wasser nicht leicht, gut in siedendem mit violetter Farbe löslich. Tannierte Baumwolle wird trüb violett gefärbt. Englische Schwefelsäure

löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Eis in rotviolett übergeht und durch Neutralisieren so bleibt. Rauchende Säure löst gelblichrot.

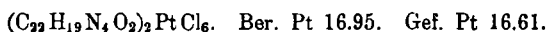
Die oben gegebene Konstitutionsformel folgt daraus, daß durch Entazotieren und Verseifen nicht Aposafrafin, sondern ein Isomeres desselben entsteht (vergl. weiter unten).

Das Chlorplatinat bildet ein in Wasser unlösliches, dunkelbraunes, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



entsteht durch einstündiges Erwärmen der vorigen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Man verdünnt mit viel Wasser, erhitzt zum Sieden, filtriert, fällt mit etwas Kochsalzlösung, krystallisiert einmal aus siedendem Wasser und schließlich aus Methylalkohol um. Braunrote, etwas bronzeglänzende Krystallkörner, welche sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich gut mit ponceauroter Farbe auflösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist dichroitisch, in dünner Schicht olivengrün, in dickerer purpurrot, auf Zusatz von Eis ponceaurot. Rauchende Säure löst hellbraunrot. Tannierte Baumwolle wird trüb violettrot angefärbt.

Das Chlorplatinat fällt als in Wasser fast unlöslicher, hellbraunroter, messingglänzender, krystallinischer Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Iso-aposafrafin-Salze, Formel VII, S. 2623.

Das Chlorür des weiter vorn beschriebenen Monacetyl-iso-safranins wird in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 3 Thn. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser unter Eiskühlung gelöst und die dunkelgrüne Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer nicht zu konzentrierten Natriumnitrit-Lösung (1 : 10) diazotiert, wobei die grüne Farbe in gelblichrot umschlägt. Man gießt nun in das doppelte Volumen kalten Alkohol, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, verdünnt mit Eis, entfernt den Alkohol durch Abblasen mittels des Gebläses, sättigt mit festem Kochsalz und scheidet durch Zusatz von Eisenchlorid das Eisendoppelsalz des Acetyl-iso-aposafranins aus. Der braune Niederschlag wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung gründlich gewaschen, in lauwarmem Wasser gelöst, filtriert, mit Natriumacetat-Lösung ver-

setzt und mit festem Natriumnitrat ausgesalzen. Das als rotbraunes krystallinisches Pulver ausgefallene Nitrat krystallisiert aus heißem Methylalkohol in kompakten braunschwarzen Krystallen, welche, zerrieben, ein rotbraunes Pulver geben und sich in Wasser mit gelblich braunroter Farbe lösen. Die sehr verdünnte Lösung schmeckt schwach bitter und bewirkt nach wenigen Augenblicken ein heftiges Kratzen im Schlund. Ätznatron färbt zuerst bordeauxrot, dann tritt rasch Verfärbung und Bildung eines Niederschlags ein. Das in bekannter Weise dargestellte Platin-Doppelsalz scheidet sich in deutlichen braunroten Kryställchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{30}H_{16}N_3OCl)_2, PtCl_4$. Ber. C 46.33, H 3.08, N 8.11, Pt 18.82.

Gef. » 46.20, » 3.05, » 8.30, » 18.63.

Die blutrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Eiszusatz etwas heller und bleibt nach dem Neutralisieren unverändert.

Um aus dem vorstehend beschriebenen Acetyl-Derivat die Acetyl-Gruppe zu entfernen, säuert man die mit einigen Tropfen Alkohol versetzte wäßrige Lösung des Nitrats mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die anfangs rotbraune Farbe in Grün umgeschlagen ist und diese Farbe auch nach fortgesetztem Erwärmen unverändert bleibt. Auf Zusatz von genügend Natriumacetat schlägt dann die Farbe in ein trübes Blauviolett um, und Sättigen mit festem Kochsalz bewirkt Ausscheidung des Chlorids als fast schwarz aussehendes, krystallinisches Pulver. Leider ist dieses Salz in Lösung sehr unbeständig, so daß seine Reinigung nicht durchführbar war.

Das Platin-Doppelsalz läßt sich indessen ganz gut darstellen, wenn man den kalt bereiteten, wäßrigen Auszug des ausgesalzenen Chlorids mit Platinchlorwasserstoff versetzt. Es fällt in Gestalt eines schwarzen, krystallinischen Pulvers aus, das in Wasser etwas mit violetter Farbe löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 110—120° getrocknet.

$(C_{18}H_{14}N_3Cl)_2, PtCl_4$. Ber. Pt 20.48. Gef. Pt 20.24.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz mit olivengrüner Farbe, welche mit Wasser reiner grün, durch Neutralisieren violett wird. Erwärmt man die violette wäßrige Lösung des Chlorids oder läßt längere Zeit stehen, so tritt Entfärbung unter Bildung eines Niederschlags ein. Wahrscheinlich entsteht hierbei ein Amino-aposafraon.

Mülhausen i. Els., Juli 1910, Chemie-Schule.