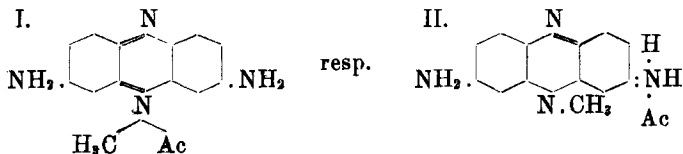


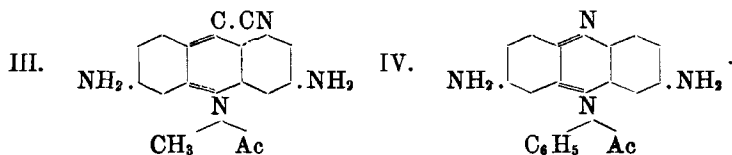
36. F. Kehrman und M. Ramm:
Über das einfachste Rhodulin.

(Eingegangen am 10. November 1917.)

Das dem Phenosafranin entsprechende 3,6-Diamino-*N*-methylphenazonium (Formel I und II):



ist bisher unbekannt. Seine Darstellung, sowie diejenige des zugehörigen Tetramethylderivats schien aber wünschenswert, besonders mit Hinblick auf vergleichende spektroskopische Studien in der Azin-Reihe sowie infolge der Entdeckung von Ehrlich und Benda, daß der Ersatz des 3-wertigen Ring-Stickstoffs in den Chinonimid-Farbstoffen durch die Gruppe $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ von merkwürdig geringem Einfluß auf die subjektiven Farben der resultierenden Produkte ist. So ist beispielsweise der Körper der Formel III ungefähr wie Phenosafranin (Formel IV) gefärbt.



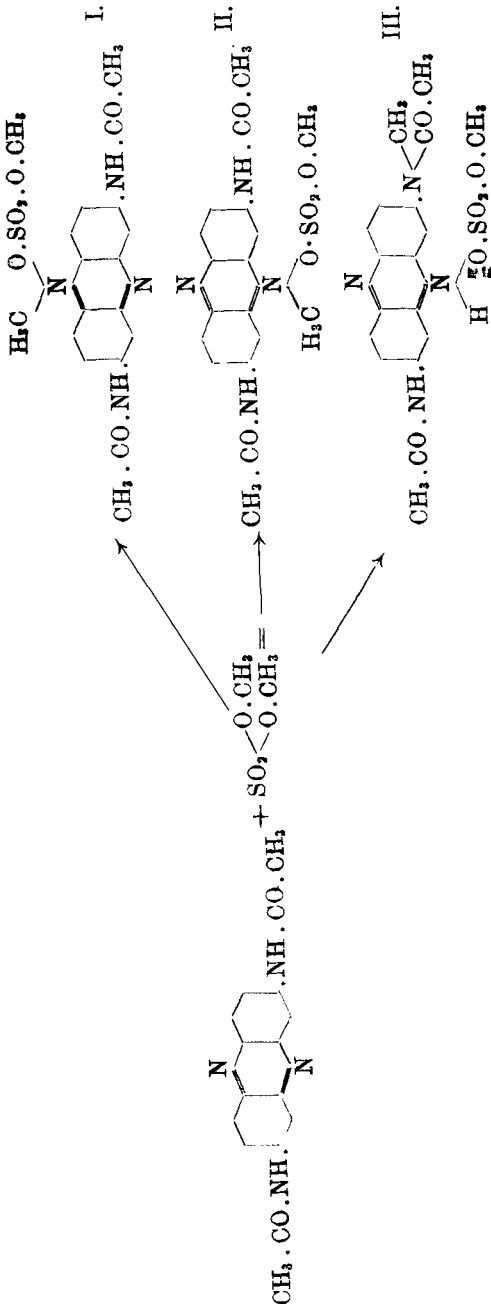
Nachdem Hr. Dr. Benda die spektroskopische Untersuchung seiner interessanten Cyanderivate durch Einsendung wertvollen Materials gefördert hatte, zeigt es sich notwendig, zu Vergleichszwecken die am Azonium-Stickstoff methylierten einfachen Safranine zur Verfügung zu haben. Ich habe deswegen gemeinsam mit Frl. Ramm deren Darstellung unternommen, und wir wollen hier kurz darüber berichten.

Versuchs-Teil.

Ein einfacher Weg zur Darstellung schien die Addition von Dimethylsulfat an 3,6-Diamino-phenazin zu sein, welches nach der von Nietzki und Ernst¹⁾ gefundenen Methode gut zugänglich ist. Um ein Angreifen an den Amino-Gruppen womöglich zu verhindern, sind wir vom Diacetylderivat ausgegangen. Es zeigte sich aber, daß die Re-

¹⁾ B. 23, 1854 [1890].

aktion trotzdem nicht einheitlich verläuft, sondern entsprechend der nachstehenden Gleichung zu 3 verschiedenen Produkten führt:



Ihre Trennung ist sehr langwierig, gelingt jedoch befriedigend nach folgendem Verfahren:

2 g Diacetyl-diaminophenazin werden mit soviel trockenem Nitrobenzol eben bis zum Sieden erhitzt, daß alles in Lösung geht, auf 150° erkalten gelassen und nun mit etwas mehr als 1 Molekül frisch destillierten Methylsulfats unter Umschütteln vermischt. Man erwärmt noch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade, kühlt dann ab, fällt mit Äther, saugt den rotbraunen Krystallbrei ab und wäscht mit Äther aus. Der Rückstand wird in warmem Wasser gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Gemenge der Chloride fast quantitativ gefällt wird. Der abgesaugte und etwas mit Eiswasser gewaschene Niederschlag wird wiederholt mit kleinen Mengen Äthylalkohol heiß ausgezogen, wodurch hauptsächlich das Acetylderivat I in Lösung geht und so schließlich fast völlig entfernt werden kann. Der ungelöste Anteil wird dabei immer

heller orangerot, während der alkoholische Auszug braunrot erscheint. Sobald neuer Alkohol fast nichts mehr auszieht, löst man das zurückgebliebene von neuem in heißem Wasser und fällt mit Salzsäure, wodurch die letzten Spuren von I entfernt werden.

Der nunmehr ganz hellorangefarbene krystallinische Niederschlag besteht aus einem Gemisch der Chloride II und III. Er läßt sich nicht direkt, sondern erst nach dem Abspalten der Acetylgruppe durch Verseifen in die Bestandteile trennen. Zu diesem Zweck wird er bei gewöhnlicher Temperatur in der gerade ausreichenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, vorsichtig mit Wasser versetzt, so daß noch kein dauernder Niederschlag entsteht, und nun zweimal 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Man verdünnt nun mit soviel Wasser, daß eine klare, dunkelrote Lösung entsteht, macht mit Ammoniak deutlich alkalisch und extrahiert nun so oft und so lange mit immer neuen Quantitäten Äther, bis dieser, der anfangs von viel aufgenommenem Methyl-diamino-phenazin intensiv gelb wird und grün fluoresciert, fast ungefärbt bleibt. Hierbei bleibt das Safranin völlig in der wäßrigen Schicht, deren Volum man durch zeitweisen Zusatz von verdünntem Ammoniak konstant halten muß, da sonst Krystall-Abscheidung erfolgen kann.

Aus der roten Lösung kann das Safranin durch festes Natriumnitrat als Nitrat oder durch Überchlorsäure als Perchlorat ausge-salzen werden.

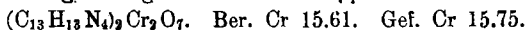
Das Nitrat bildet in kaltem Wasser ziemlich, in heißem mit Safranin-roter Farbe leicht lösliche, lange, metallisch grüne Nadeln.

Die Lösung des Perchlorates in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und geht durch Verdünnen mit Wasser über Blauviolett nach Rot.

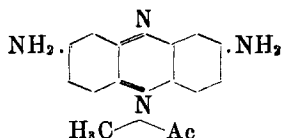
Das Chloroplatinat fällt als braunroter, krystallinischer Niederschlag, in Wasser völlig unlöslich. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Das Bichromat gleicht ganz dem Platindoppelsalz. Bei 110° getrocknet.



Aus den alkoholischen Auszügen des rohen Acetylierungs-Produkts konnte durch fraktioniertes Krystallisieren eine geringe, zur Analyse nicht ausreichende Menge eines dunkelvioletten Kryställchen bildenden Acetylderivats isoliert werden. Durch Verseifen mit Schwefelsäure lieferten sie einen Farbstoff, der, nach seinen Eigenschaften zu schließen, nichts anderes sein kann als 2.7-Diamino-methyl-phenazonium:



Er zeigt nämlich fast dieselben Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure wie das analoge, gut bekannte Derivat des Naphtho-phenazoniums¹⁾. Das einsäurige Salz ist rotviolett, das zweisäurige rein-blau, das dreisäurige blaugrün und das viersäurige endlich rot-braun. Gerade wie beim Naphthalin-Derivat ist das blaue zweisäurige Salz hier recht wasserbeständig und wird nicht durch Verdünnen der Lösungen, sondern nur durch Neutralisieren ins violette einsäurige umgewandelt. Aus diesem Grunde haben wir dem Acetylderivat I die in der Einleitung angegebene Formel zugeschrieben.

Das in den ätherischen Auszügen befindliche, in der Aminogruppe methylierte Diamino-phenazin haben wir zunächst nicht näher untersucht, da dieses für den Zweck unserer Arbeit belanglos war.

Lausanne, 17. September 1917. Org. Laborat. der Universität.

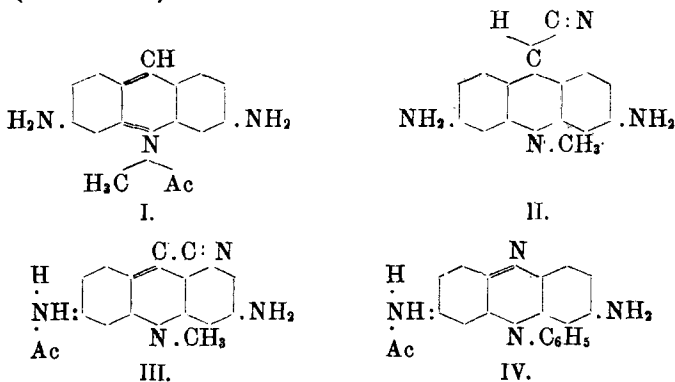
37. F. Kehrman und M. Sandoz: Über Phen-cyazonium-Verbindungen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Ehrlich und Benda²⁾ haben vor einigen Jahren interessante Farbstoffe beschrieben, welche sie durch Oxydation von Leukocyaniden erhielten, die ihrerseits aus Acridinium- und Pyronin-Farbstoffen durch Einwirkung von Cyankalium entstehen.

So verwandelt sich das gelbe Trypaflavin (Formel I), das 3,6-Diamino-methyl-acridinium, in ein Leukocyanid (II.), und dieses geht durch Oxydation in einen roten, dem Safranin gleichenden Farbstoff über (III. und IV.):



¹⁾ B. 31, 3106 [1898].

²⁾ B. 46, 1931 [1913].