

Rothviolefärbung zersetzt. Das Destillat wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und das Oel ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein schwach röthlich gefärbtes nicht krystallisirendes Oel zurück, das sich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure löst, aber mit diesen keine krystallisirenden Salze giebt. Auch das Pikrat und Golddoppelsalz scheiden sich aus der salzsauren Lösung ölig ab. Gut krystallisiert dagegen das Platinsalz, $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, wenn man zu der stark verdünnten heißen salzsauren Lösung der Base heiße verdünnte Platinchloridlösung giebt und langsam abkühlen lässt. Es zersetzt sich, über 170° erhitzt, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$.

Procente: C 37.95, H 4.74, N 3.69, Pt 25.61.

Gef. » » 37.34, » 4.86, » 3.84, » 26.19.

261. R. Nietzki: Die Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

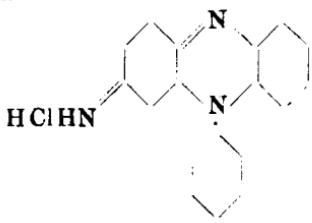
Die Formel der Safranine und Induline ist in letzter Zeit mehrfach discutirt worden, ohne dass wesentlich neue Thatsachen aufgefunden wurden, welche eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Anschauungen herbeiführen könnten.

Eine kürzlich publicirte Abhandlung¹⁾ beginnen die HH.O. Fischer und E. Hepp mit der Behauptung, dass sie früher für Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtalinroth etc. die Parachinonimidformel festgestellt hätten, während Hr. Kehrmann wieder für die Azoniumformel eintritt. Hr. Jaubert schliesslich macht weitgehende Nomenclaturvorschläge, welche seinen theoretischen Anschauungen angepasst sind, für andere aber nicht passen.

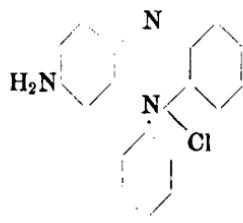
Dabei wird von allen diesen Chemikern die symm. Safraninformel stillschweigend angenommen, während ein experimenteller Beweis für dieselbe bis dahin nicht erbracht war und ihrer Bildung gemäss alle oben erwähnten Körper (mit Ausnahme der von Jaubert erwähnten, übrigens durch verschiedene Patente bekannten, am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine) ebensogut unsymmetrisch constituit sein konnten. Inzwischen aber hat sich eine Thatsache, welche nach meiner Ansicht am meisten für die unsymmetrische Safraninformel sprach, als unrichtig erwiesen. Es war dieses die von O. Fischer und E. Hepp behauptete Isomerie des Aposafranins und des einfachsten Indulins.

¹⁾ Diese Berichte 29, 361.

Beide Körper sollten tautomer im Sinne der beiden Formeln sein.



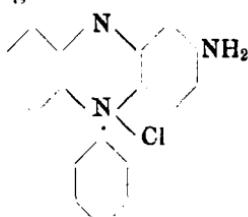
Einfaches Indulin



Aposafranin

Ich habe niemals an die Existenz zweier derartig tautomerer Formen geglaubt. Beide müssen identische Leukokörper bilden, aus denen dann entweder nur der eine, oder ein Gemenge von beiden Farbstoffen rückgebildet werden könnte.

Aus diesem Grunde suchte ich nach einer andern Ursache der Verschiedenheit beider Farbstoffe, und glaubte diese in der unsymmm. Safraninformel zu finden. Von einem unsymmm. Phenosafranin konnte ein Aposafranin von folgender Constitution abgeleitet werden:



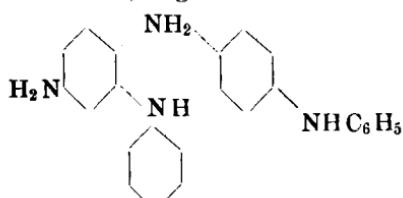
während dem einfachsten Indulin die obige symm. Formel zukäme.

Die von O. Fischer und Hepp behauptete Umlagerung war dann leicht durch eine Wanderung der Phenylgruppe erklärlich.

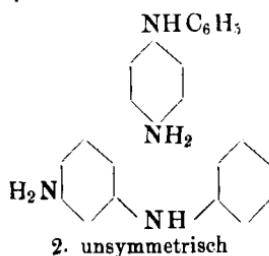
Nun hat Hr. Kehrmann inzwischen die Nichtexistenz des einfachsten Indulins erwiesen und dieser Grund für die unsymmm. Formel fällt somit fort. Da trotzdem eine experimentelle Entscheidung wünschenswerth erschien, habe ich diese auf dem nachstehend beschriebenen Wege ausgeführt und dieselbe ist, wenigstens für das Mauvein, zu Gunsten der symm. Formel ausgefallen, sodass ich nicht anstehe, dieselbe für alle Safraninfarbstoffe zu adoptiren. Wie schon früher angedeutet, mussten aus Metamidodiphenylamin und Dimethyl-paraphenyldiamin einerseits, und aus Dimethylmetadiphenylamin und Paraphenyldiamin anderseits dargestellte Dimethylsafranine identisch sein, wenn die Formel symmetrisch, verschieden dagegen, wenn sie unsymmetrisch ist.

Es gelang mir, kleine Mengen von *m*-Amidodiphenylamin zu erhalten (Schmp. 80°); doch konnte ich bisher kein Alkylderivat desselben darstellen und wählte deshalb das Phenyllderivat, das bekannte Diphenyl-*m*-phenyldiamin.

Metaamidodiphenylamin gab bei gemeinsamer Oxydation mit Para-phenyldiamin Phenosafranin, mit *p*-Amidodiphenylamin Mauvein, und die Reaction konnte, je nachdem sie symmetrisch oder unsymmetrisch verlief, folgenden Schematen entsprechen:

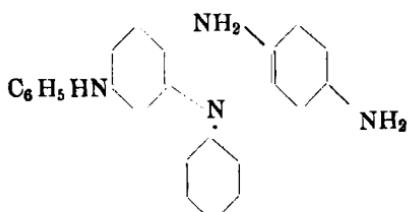


1. symmetrisch

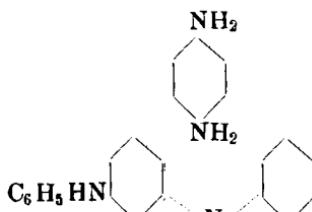


2. unsymmetrisch

Ebenso konnte Diphenylmetaphenylendiamin mit Paraphenyldiamin in zweierlei Weise reagiren:

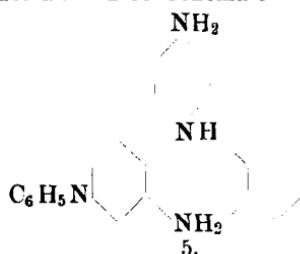


3. symmetrisch



4. unsymmetrisch

Dass in der ersten Bildungsweise der nichtamidirte Kern des *p*-Amidodiphenylamins angegriffen wurde und so ein mit 4 identisches unsymmetrisches Product nach dem Schema 5



5.

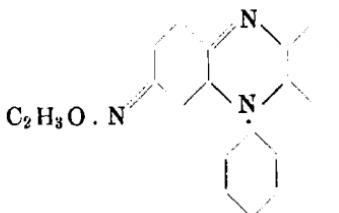
entstehen könnte, ist wohl ausgeschlossen, da dieser Kern keinem Diamin angehört, sondern nur ein secundäres Monamin repräsentirt.

Zieht man diesen Fall, welcher nur für die phenylirten Producte gilt, ausser Berücksichtigung, so sieht man, dass die beiden symm. Mauveine 1 und 3 identisch, die unsymmetrischen 2 und 4 dagegen verschieden sein müssen. In der That erwiesen sich die nach beiden Methoden erhaltenen Farbstoffe als in jeder Hinsicht identisch; die symmetrische Constitution ist mithin die richtige und ich stehe nicht an, dieselbe für die sämmtlichen hierher gehörigen Farbstoffe zu adoptiren.

Es bleibt hier nun noch die Frage, ob hier Chinonimidformel oder Azoniumformel vorliegt, zu discutiren. Ich habe mich mit Rücksicht auf den auffallend starken Basencharakter der Safraninfarbstoffe, im Gegensatz zu den Eurhodinen, für die letztere erklärt. Als wichtigstes Argument für diese Formel ist von mir wiederholt die starke Basicität des Diacetylsafranins ins Feld geführt worden, welche sich in keiner Weise mit der Imidformel in Einklang bringen lässt. Fischer und Hepp ignoriren diese Thatsache consequent, Jaubert sucht sie in sehr gezwungener Weise durch eine Säureaddition, wie sie bei den Phtaleïnen vorkommt, zu erklären. Ich kann Hrn. Jaubert nur rathen, die einschlägigen Körper einmal in Augenschein zu nehmen; er würde schwerlich bei dieser Ansicht bleiben.

Noch auffallender als die Eigenschaften des Diacetylsafranins sind die des Acetylaposafranins, welches ich vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit R. Otto beschrieben habe. Die rothviolette Base bildet gelbe Salze, welche durch verdünnte Alkalicarbonate nicht zersetzt werden.

Wollte man dem Körper mit Fischer und Hepp die Formel



ertheilen, so wären solche Eigenschaften völlig unverständlich. Was nun die Frage der Diazotirbarkeit des Aposafranins betrifft, so halte ich diese für ziemlich gegenstandlos, kann aber die Behauptung von Fischer und Hepp, dass salpetrige Säure ohne Einfluss auf Aposafranin sein soll, durchaus nicht bestätigen. Setzt man einer wässrigen Aposafraninlösung soviel Säure zu, dass die rothe Farbe eben in Grün umzuschlagen beginnt, so nimmt sie auf Zusatz von Natriumnitrit eine bleibend gelbe Farbe an. Dass hier eine wirkliche Diazo-verbindung vorliegt, ist ebenso schwer zu behaupten wie zu widerlegen. Mit alkalischer Naphtollösung findet keine Azofarbstoffbildung statt; Sandmeyer'sche Kupferlösung aber bewirkt eine stürmische Stickstoffentwicklung und Änderung der Nuance.

Kehrmann, welcher für die Safraninsalze ebenfalls die Azoniumformel bevorzugt, nimmt an, dass die häufig wasserfreien Basen der Chinonimidformel entsprechen. Ich glaube, dass eine derartige Umlagerung sich durch einen starken Farbenumschlag verrathen müsste, während sich gerade die Safraninfarbstoffe durch ihre Alkali-

beständigkeit vor den Eurhodinen und den wahren Indulinen auszeichnete.

Ich glaube viel eher, dass hier eine innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd- und der Amido- resp. Hydroxylgruppe stattfindet. Dass die Rosinduline und Rosindone eine analoge Constitution besitzen, geht zur Genüge aus ihren Eigenschaften hervor, was aber die sogenannten wahren Induline betrifft, so wird es Sache der HHrn. Fischer und Hepp sein, die Unklarheit, welche auf diesem Gebiet gegenwärtig in Folge des Missverständnisses mit dem einfachsten Indulin herrscht, zu beseitigen.

Basel, organisches Laboratorium von R. Nietzki.

262. C. Haeussermann und H. Teichmann: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Arbeit über den Einfluss der Phenoxylgruppe auf die Nüancen einzelner Diaminfarbstoffe haben wir einige Abkömmlinge des Phenyläthers kennengelernt, über deren Bildungsweise und Eigenschaften wir im Nachstehenden berichten.

p-Nitrophenyläther. Dieser Körper wird durch 4—6 stündiges Erhitzen von 1 Th. *p*-Chlornitrobenzol mit 2 Th. in der gleichen Gewichtsmenge Phenol gelösten Phenolkalium auf 150°, Behandeln der Schmelze mit Natronlauge und wiederholtes Umkristallisieren der hinterbleibenden, durch Wasserdampf von unverändertem Chlornitrobenzol befreiten Masse in Form farbloser Tafeln von hemiedrischem Habitus erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.67, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 67.18, » 4.42, » 6.71.

Der *p*-Nitrophenyläther schmilzt bei 61° und siedet unzersetzt gegen 320°. Er löst sich leicht in Aether und in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Petroleum.

p-Azophenyläther. 5 g *p*-Nitrophenyläther, 20 g 50prozentige Kalilauge und 150 ccm Alkohol werden unter allmählichem Zusatz von 15 g Zinkstaub so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die zunächst ausfallende röthliche Verbindung in Lösung gegangen und Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten die Hydrazoverbindung¹⁾ in Form eines gelblich-weißen Pulvers ab.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der nicht völlig reinen, noch gelblich gefärbten Hydrazoverbindung liegt bei 116°.