

**339. Otto Fischer: Bemerkungen zu der Abhandlung »Die Constitution der Safranine« von R. Nietzki.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die vor Kurzem (diese Berichte 29, 1442) über den obigen Gegenstand veröffentlichte Abhandlung veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen. Zunächst ist es sehr erfreulich, dass Hr. Nietzki die von ihm so lange bekämpfte symmetrische Stellung der Substituenten im Safraninmolekül nunmehr zugiebt, sowie dass er, wie E. Hepp und ich, Safranine, Mauveine, Rosinduline etc. für Glieder einer und derselben Familie hält. Interessant war es für mich auch, dass Nietzki die Zwittertheorie Kehrmann's, wonach Salze und Basen dieser Gruppe verschiedenen Chinonformen zukommen sollen, nicht acceptirt, dahingegen bleibt Nietzki bei der Ansicht stehen, dass alle Safranin- etc. Salze Azoniumsalze seien, und dass die entsprechenden Basen wie auch die Körper vom Typus des Safranons, Rosindons, Acetylsafranins etc. entstanden seien durch »innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd und der Amido- resp. Hydroxylgruppe«. E. Hepp und ich, sowie G. F. Jaubert, fassen dagegen sowohl Salze wie Basen als Parachinonderivate auf. Wenn nun auch die Theorie des Hrn. Nietzki consequenter ist, wie die des Hrn. Kehrmann, so glaube ich denn doch, dass die Gründe für die Parachinonform dieser Substanzen überwiegen. Zunächst ist es schon sehr merkwürdig, dass die obige Anhydrisation in der Meta-Stellung stattfinden muss, wenn die Annahme von Nietzki richtig wäre.



Aposafranin nach Nietzki      Aposafranon nach Nietzki.

Es dürfte schon schwierig sein, für solche in der Meta-Stellung eintretende Anhydrisirungen Analogien zu finden. Von den Gründen, die bis vor Kurzem zu Gunsten der Azoniumtheorie sprachen, sind die meisten bereits aus der Discussion verschwunden. So die Asymmetrie der Safranine, die Diazotirbarkeit des Aposafranins, endlich die Angabe, dass Safranol zwei Hydroxyle enthalte, da sich darin nur eines nachweisen lässt. Die Diazotirbarkeit des Aposafranins hält Hr. Nietzki nach seiner letzten Abhandlung nicht mehr aufrecht und erklärt diese Sache für »ziemlich gegenstandslos«.

Damit kann man zufrieden sein und diesen Punkt für erledigt betrachten. Was bleibt nun noch von der Azoniumtheorie übrig? Hr. Nietzki weiss offenbar nur noch die Basicitätsfrage als Argument für seine Ansicht hervorzuheben. Was nun diese Frage anbetrifft, so

haben schon E. Hepp und ich nachgewiesen, dass die behauptete starke Basicität dieser Körperklasse, deren Glieder beständig sein sollten gegen Aetzkali und daher den quarternären Ammoniumbasen an die Seite zu stellen seien, eine Täuschung ist, hervorgerufen durch die Gleichfarbigkeit von Basen und Salzen und durch die Wasserlöslichkeit mancher dieser Safraninbasen. Wenn man aber die zur Trennung von Basen und Salzen allgemein üblichen Mittel (Ausschütteln mit Aether, Methylal oder ähnlichen Lösungsmitteln) anwendet; so sieht man, dass sich alle Safranine nicht nur mit Aetzkali, sondern auch mit verdünntem Ammoniak, endlich auch mit verdünntem kohlensaurem Natron zersetzen; im letzteren Falle entstehen allerdings bisweilen Carbonate, welche nicht gleich vollkommen dissociiren. Es ist ja charakteristisch, dass viele der hierhin gehörigen Basen Kohlendioxyd anziehen, wie dies auch viele Abkömmlinge des Pyridins, Benzylamins etc. thun. Deshalb wird man aber solche Basen noch nicht für quarternäre erklären. Das einfachste, bisher bekannte Glied dieser Reihe von Farbbasen, das Aposafranin, ist mit seinen 3 Stickstoffatomen nicht basischer, als z. B. *o*-Phenyldiamin, dessen Abkömmling es ja ist. Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Ich löste 1 g Aposafraninclorid in 200 ccm Wasser, fügte eine verdünnte (1 : 100) Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und schüttelte mit Aether aus. Der Aether nimmt die Base sofort mit rother Farbe auf. Ich entfernte den Aether und schüttelte wiederholt mit demselben Lösungsmittel aus (je 50 ccm Aether), indem ich beim jedesmaligen Ausschütteln wieder ein Paar Tropfen Sodalösung zugab. Nach 5 maligem Ausschütteln war die Base vollständig im Aether und die wässrige Lösung entfärbt. Als ich genau unter den gleichen Bedingungen 1 g salzaures *o*-Phenyldiamin behandelte, musste ich mehr als 10 mal ausschütteln, bis die Base einigermaassen vollkommen aus der wässrigen Lösung heraus war.

Es musste mir daher der Passus des Hrn. Nietzki über die Basicität der Acetylsafranine höchst sonderbar erscheinen. Hr. Nietzki meint, die starke Basicität des Diacetylphenosafranins lasse sich in keiner Weise mit der Imidformel in Einklang bringen. Noch auffallender als die Eigenschaften des Diacetylsafranins seien die des Acetylposafranins. Die rothviolette Base bilde gelbe Salze, welche durch verdünnte Alkalicarbonate nicht zersetzt werden sollen. Mit diesen Thatsachen will Nietzki die Parachinontheorie aus den Angeln heben. Wie verhält es sich aber in Wirklichkeit damit? Ich habe mir Acetylposafraninchlorhydrat, Diacetylphenosafranin sowie endlich Acetylrosindulin (letzteres hat Kehrmann beschrieben) verschafft und auf ihre Zersetzung mit verdünntem kohlensaurem Natron geprüft. Das gelbe salzaure Acetylrosindulin wird durch Sodalösung sofort zersetzt, indem sich quantitativ die Base abscheidet und zwar

in violetrothen Flocken, welche nach einigem Stehen krystallinisch und broncefarben werden. Das Diacetylphenosafraninchlorhydrat ist nach Nietzki in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass es nicht umkristallisirbar war. Ich fand, dass es sich aus heissem Wasser ganz gut krystallisiren lässt und zwar unverändert. Ich kochte das Salz im Dampfstrom aus, filtrirte die braungelbe Brühe und erhielt beim Abkühlen schöne braune, in der Lösung lebhaft flimmernde Kryställchen. Es ist auch in kaltem Wasser etwas löslich, wird aber durch Spuren von Salzen, wie Kochsalz, sofort abgeschieden.

Das aus Wasser umkristallisierte und bei 100° getrocknete Product gab einen Chlorgehalt von 8.4 pCt., während sich für  $C_{22}H_{19}N_4O_2Cl$  an Cl 8.7 pCt. berechnen. Sodalösung zersetzt sofort das Salz, wie man an dem Farbenumschlag in Violet bemerkt.

Endlich das Acetylposafraninchlorhydrat. Dasselbe soll durch verdünntes kohlensaures Alkali nicht zersetzt werden. Hr. Nietzki hat sich hier getäuscht, weil auch dieses Product ein gelbes Carbonat bildet, welches mit Wasser nicht sofort dissociirt.

Wird die gelbe salzaure Lösung des Acetylposafranins mit Natronlauge versetzt, so erhält man eine violetrothe Lösung der Base. Leitet man bis zur Sättigung des freien Alkalies Kohlendioxyd ein, so wird die Lösung gelb und enthält das Carbonat. Um dessen Dissociation festzustellen, machte ich mir eine Lösung von salzaurem Aposafranin in 100 Th. Wasser. Setzt man dazu einprozentige Sodalösung, so sieht man übrigens sofort die Zersetzung durch Farbenumschlag. Da nun Nietzki offenbar auf verdünntes kohlensaures Alkali den Schwerpunkt legt, so arbeitete ich nunmehr in Lösungen von 1 Th. salzaurem Aposafranin in 1000 Th. Wasser. Ich brachte diese Lösung in einen Scheidetrichter und setzte einige Tropfen einer Sodalösung (1 : 1000) hinzu. Hierbei bleibt allerdings die Lösung gelb. Schüttelt man aber mit Aether durch, so nimmt derselbe sofort die Base mit violetrother Farbe auf. Wiederholt man diesen Process, indem man frischen Aether nimmt und wieder etwas Sodalösung zusetzt, so geben jetzt neue Mengen der Acetylbase in Lösung, bis alles im Aether ist. Salzaures Acetylposafranin wird also entgegen der Behauptung Nietzki's durch verdünntes Alkalicarbonat zersetzt. Ja selbst das Acetat des Acetylposafranins dissociirt etwas, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Lösung des salzauren Salzes in Wasser mit Natriumacetat versetzt und mit Aether durchschüttelt. Dass aber das Acetylposafranin mit seinen 3 Stickstoffatomen noch ein salzaures Salz giebt, ist kein Wunder, zumal ja auch die Basicität des acetylirten Stickstoffs nicht ganz aufgehoben ist. (Man weiss ja, dass selbst Acetanilid noch Salzsäure addirt.) Fragt man sich nun nach den Ursachen, weshalb einige Salze der Safraninbasen, namentlich die Carbonate, im Gegensatz zum Acetyl-

rosindulin, sowie einigen Eurhodinen, nicht sofort dissociiren, so ist allerdings die Antwort nicht leicht. Sie liegt vermutlich in der Additionsfähigkeit der Parachinongruppe, vielleicht auch darin, dass das Phenazinmoleköl durch Anlagerung von Phenyl an ein Stickstoffatom mehr pyridinartig wird. Jedenfalls giebt die Azoniumtheorie hierüber keinen bessern Aufschluss. Ich war nämlich in der Lage, nicht weniger wie 4 Salze von sog. Azoniumbasen auf ihr Verhalten gegen Sodalösung zu prüfen, und zwar die Substanzen, welche durch Einwirkung von Benzil,  $\beta$ -Naphtochinon, sowie von Phenanthrenchinon<sup>1)</sup> auf *o*-Amidodiphenylamin entstehen, sowie das analoge Produkt aus  $\beta$ -Naphtochinon und *o*-Amidoditolylamin. Alle 4 salzauren Salze werden mit verdünnter Sodalösung sofort zersetzt, indem sich fast quantitativ die betr. Basen abscheiden. Die Dissociation der Carbonate von Basen hängt eben ausser von der Basicität auch von andern Factoren, wie Wasserlöslichkeit der betr. Körper ab.

Zum Schluss fasse ich noch einmal die Gründe zusammen, welche zu Gunsten der Parachinonform der Safranine etc. sprechen: 1. Die Entstehung derselben aus den Indaminen; 2. die leichte Ueberführbarkeit in Anilide etc., welche an den Uebergang des *p*-Chinons in Chinonanilid erinnert; 3. Aposafranon enthält kein Hydroxyl; 4. Safanol enthält nur ein einziges Hydroxyl; 5. Aposafranon ist eine schwache Base; 6. in den Salzen des Aposafranins lässt sich keine freie Amidogruppe nachweisen; 7. eine Anhydrisirung im Sinne der Nietzki'schen Annahme zwischen Ammoniumhydroxyd und Amidogruppe in der Metastellung ist unwahrscheinlich.

#### 340. Otto Fischer: Ueber Phenazinbildung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor etwa 3 Jahren theilte ich gemeinschaftlich mit O. Heiler (diese Berichte 26, 383) mit, dass *o*-Amidodiphenylamin (Phenyl-*o*-phenylen-diamin) mit Bleioxyd in Phenazin übergeht.

Es schien Aussicht vorhanden, diese Synthese auch zur Darstellung von anderen Phenazinderivaten zu verwenden. In der That ist dies der Fall. So hat Hr. Albert Lewy im hiesigen Institut das bekannte, aus Brenzcatechin und *o*-Toluylen-diamin zuerst gewonnene Toluphenazin vom Schmp. 117° (s. diese Berichte 19, 726) aus *o*-Amidophenyltolylamin synthetisirt. Diese Base wurde durch Reduction

<sup>1)</sup> Eine Probe dieses Salzes, welches unter dem Namen »Flavindulin« bekannt geworden ist, verdanke ich Hrn. C. Schraube.