

7. Benzil-dianil. Das Benzil-monoanil, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ist leicht zu erhalten durch Erhitzen¹⁾ von Benzil und Anilin, mit besserer Ausbeute noch bei Zusatz von Zinkchloridanilin als Katalysator²⁾. Das Benzil-dianil³⁾ ist dagegen bisher weit schwieriger darzustellen gewesen und nur mit geringer Ausbeute. Leicht läßt sich die Verbindung erhalten nach folgendem Verfahren: 7 g Benzil und 10 g Anilin mit einem Tropfen Salzsäure versetzt wurden bei 160–170° im Kohlendioxidstrom eine Stunde erhitzt. Die braune, ölige Schmelze wurde mit Alkohol angerührt. Beim Reiben mit dem Glasstab krystallisiert eine reichliche Menge gelber Krystalle, welche durch etwas Monoanil verunreinigtes Dianil sind, 7 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem das Dianil weit schwerer löslich ist als das Monoanil, erhält man reines Benzildianil, Schmp. 142°. Wählt man die Kondensationstemperatur höher, als angegeben ist, so entstehen rote, ölige Nebenprodukte in mehr oder minder reichlicher Menge und beeinträchtigen die Ausbeute erheblich. Bei niedriger Temperatur wird hauptsächlich Benzil-monoanil gebildet.

0.1420 g Sbst.: 0.4532 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.1533 g Sbst.: 0.5057 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 86.62, H 5.60.

Gef. » 87.04, 86.75, » 5.89, 5.69.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1913.

359. E. Havas und R. Bernhard: Zur Frage der Konstitution des Safranins.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

Durch die Entdeckung des Phenyl-phenazoniumchlorids⁴⁾ und die daran anschließende Synthese⁵⁾ des Safranins konnte die Konstitution des letzteren als sichergestellt und die über diese Frage 25 Jahre geführte Diskussion als beendet betrachtet werden⁶⁾. Trotzdem wurde ein Jahrzehnt später die Frage nochmals aufgerollt, indem Barbier und Sisley auf Grund ihrer Untersuchungen⁷⁾ zu dem Ergebnis gelangten, daß das Phenosafranin kein einheitlicher Körper ist, und daß außer dem symmetrisch konstituierten (I) Safranin auch noch ein asym-

¹⁾ Voigt, J. pr. [2] 34, 1 [1886]; Baudrowsky, M. 9, 685 [1888].

²⁾ A. 388, 184 [1912].

³⁾ Siegfeld, B. 25, 2601 [1892]; Lachowicz, M. 14, 279 [1893].

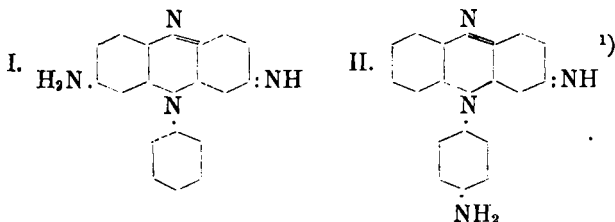
⁴⁾ Kehrman, B. 29, 316 [1896].

⁵⁾ Kehrman, B. 30, 1565, 2624 [1897].

⁶⁾ Nietzki, B. 29, 2771 [1896].

⁷⁾ A. ch. [8] 13, 96; C. 1908, I, 965.

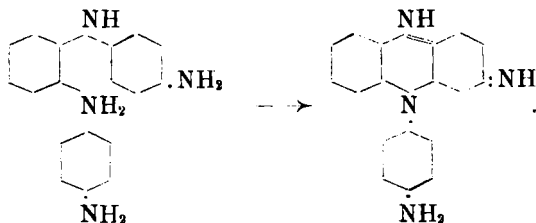
metrisches (II) existiert. Sie erteilten den beiden die Namen Indo- (I) resp. Azo- (II) -safranin.



Beide Formen sind allerdings im Aussehen, Farbe, chemischen Verhalten außerordentlich ähnlich, und weisen nur geringe Unterschiede in Löslichkeit, Leitfähigkeit usw. auf.

Als experimentelle Beweise führen Barbier und Sisley folgende Beobachtungen auf.

1. Wird *o,p*-Diamino-diphenylamin (aus *o*-Nitro-chlorbenzol durch Kondensation mit *p*-Phenylendiamin und nachherige Reduktion dargestellt) mit Anilin in wäßriger Lösung oxydiert, so entsteht Pheno-safranin, dem seiner Bildung nach nur die asymmetrische Formel erteilt werden kann.



Nimmt man an Stelle des *o,p*-Diamino-diphenylamins *p,p*-Diamino-diphenylamin, so entsteht das symmetrische Produkt.

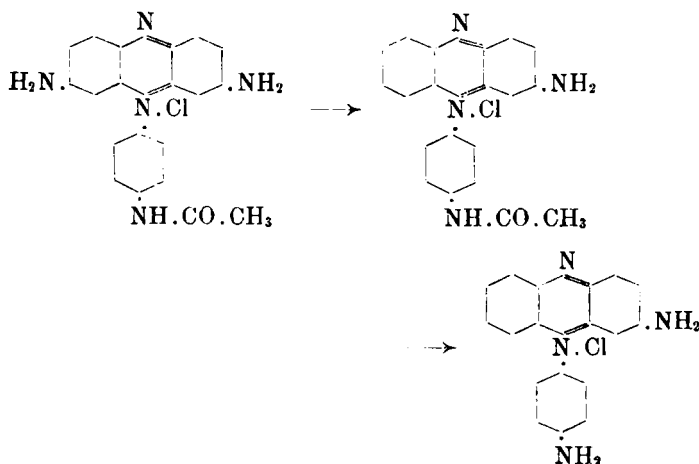
2. Die beiden Isomeren sind im technischen Pheno-safranin enthalten, und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit und Diazotierungsgeschwindigkeit trennen, und zwar sind von dem asymmetrischen Produkt etwa 85 %, von dem symmetrischen nur 15 % vorhanden, die Menge des asymmetrischen Körpers überwiegt also ganz bedeutend.

Diese Resultate erschienen uns sehr auffallend und unwahrscheinlich, denn nach einer Anzahl von Analogiefällen ist die farbgebende

¹⁾ Die Formeln entsprechen den Imidbasen, während die Salze *ortho*-chinoid zu formulieren wären; siehe darüber die Arbeit von Kehrman, Havas und Grandmougin, B. 46, 2131 [1913].

Rolle der Aminogruppen, die sich im Phenylkern befinden¹⁾, sehr gering²⁾, die Substanz also, welche die Formel des Azosafranins von Barbier und Sisley besitzt, sollte keine phenosafranin-, sondern aposafranin-artige Eigenschaften haben, keineswegs also den Hauptbestandteil des technischen Phenosafranins bilden können.

Wir haben nun diese Substanz, welcher die von Barbier und Sisley angegebene Konstitutionsformel zukommt, auf dem Wege einer sicheren Synthese, durch Entfernung der dritten Aminogruppe aus dem Acetylamino-safranin von Ris³⁾ und nachherige Entacetylierung, dargestellt:



Die Eigenschaften dieser Substanz entsprechen vollkommen unseren theoretischen Voraussetzungen, indem dieser Körper nicht ein phenosafranin-, sondern ein aposafranin-artiges Verhalten zeigt.

Von anderer Seite⁴⁾ ist inzwischen die von Barbier und Sisley angegebene synthetische Darstellbarkeit des asymmetrischen Safranins widerlegt worden, da die Autoren zeigen konnten, daß durch Oxydation von reinem *o,p*-Diamino-diphenylamin mit oder ohne Anilin nur Amino-phenazin entsteht, und die Bildung von Safranin nur einer Verunreinigung des Ausgangsproduktes mit *p,p*-Diamino-diphenylamin zu verdanken ist, wobei dann natürlich das richtige symmetrische

¹⁾ Für solche Aminogruppen könnte sich die Bezeichnung externe Aminogruppe gut eignen. (Diese Bezeichnung ist bei den Rosanthrenen gebräuchlich, s. Georgievics-Grandmougin, Farbenchemie, IV. Aufl., S. 148).

²⁾ Kehrman, B. **31**, 3076 [1898]; **34**, 3092, 3099 [1901].

³⁾ B. **27**, 3318 [1894].

⁴⁾ Hewitt, Newman und Winmill, Soc. **95**, 577; C. **1909**, I, 1997.

Phenosafranin entsteht. Es ist demnach sichergestellt, daß das Phenosafranin ein einheitlicher Körper ist, und die Produkte von Barbier und Sisley sind entweder verschiedene Hydrate¹⁾ oder Homologe, die auch im reinsten technischen Phenosafranin immer vorkommen können.

Experimenteller Teil,

Darstellung des Acetyl-amino-safranins.

Ris gibt in seiner Publikation²⁾ keine Angaben über die Darstellung dieses Produktes; wir haben es auf zwei Wegen, nämlich einerseits durch Oxydation von Phenylendiamin mit Anilin und Acetyl-*p*-phenylendiamin, andererseits aus Di-*p*-amino-diphenylamin und Acetyl-*p*-phenylendiamin durch Oxydation dargestellt. Letzteres Verfahren liefert bedeutend günstigere Ausbeuten.

30 g technisches *p,p*-Diamino-diphenylamin-Sulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, auf 1 l verdünnt, dann die zur Bildung des Indamins nötige Menge $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10 g in 50 ccm Wasser gelöst) zugesetzt, wobei die Indaminbildung bei energischem Rühren in ein paar Minuten erfolgt. Dann setzt man etwa 20 g Kreide, die berechnete Menge Acetylphenylendiamin (15 g mit 10 g konzentrierter Salzsäure verrieben und dann auf 800 ccm verdünnt) und 20 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser gelöst dazu. Es bildet sich sofort ein dunkler Niederschlag, während die Lösung fast vollständig entfärbt wird. Hierauf hält man die Flüssigkeit während zwei Stunden durch Einleiten von Wasserdampf im Sieden, filtriert durch einen Heißwassertrichter, und kocht den Rückstand noch 2–3-mal mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate versetzt man mit Kochsalz, wobei beim Erkalten der Farbstoff auskristallisiert. Durch Umlösen aus Wasser neben Zusatz von etwas Kreide läßt es sich rein erhalten.

Der Farbstoff besitzt genau das gleiche Aussehen, wie Phenosafranin, auch die Ausfärbungen sind sehr ähnlich. Sein Absorptionsspektrum liegt bei 536 μ , wie beim Phenosafranin.

Amino-safranin.

Zur Verseifung des vorher beschriebenen Produkts wurde es mit 10-prozentiger Schwefelsäure bis zum Aufhören der Essigsäureentwicklung gekocht. Beim Erkalten kristallisiert das Sulfat aus, welches durch Umkristallisieren gereinigt werden kann. Zur Kontrolle wurde daraus das Platinchlorid-Doppelsalz dargestellt und analysiert.

0.1244 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 746 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{PtCl}_6$. Ber. N 13.83. Gef. N 13.43.

¹⁾ Die Autoren weisen selbst auf den Umstand hin, daß Phenosafranin mit verschiedenem Krystallwassergehalt kristallisieren kann.

²⁾ loc. cit.

Im Aussehen unterscheidet sich dieser Körper auch sehr wenig vom gewöhnlichen Phenosafranin. Das Spektrum ist etwas verschoben, das Absorptionsband liegt bei $545 \mu\mu$.

Amino-aposafranin.

Man löst 5 g des Acetylamino-safranins in $\frac{1}{2}$ l Alkohol auf, und gibt unter Kühlung so lange reine, möglichst konzentrierte Salzsäure zu, bis die Farbe der Lösung eben blau wird. Nun kühlt man auf 0° ab und gibt unter gutem Rühren einen geringen Überschuß von NaNO_2 in Wasser gelöst dazu. Das Ende der Diazotierung erkennt man, wenn eine Probe der Lösung mit eiskaltem Wasser verdünnt blau bleibt. Ist dieser Punkt erreicht, so nimmt man die Lösung aus der Kältemischung heraus und läßt bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden stehen, wobei die Entazotierung erfolgt und die Flüssigkeit eine klare, fuchsinrote Farbe annimmt. Nun setzt man etwas Harnstoff zu, um den Überschuß der salpetrigen Säure zu zerstören, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, dampft auf dem Wasserbade den Alkohol ab, filtriert, kühlt ab und neutralisiert genau mit NaHCO_3 .

Der Farbstoff fällt zuerst amorph aus, läßt sich aber durch Umkrystallisieren aus schwach kochsalzhaltigem Wasser krystallinisch erhalten. Er ist vollkommen aposafranin-ähnlich, seine roten, wäßrigen Lösungen werden durch Schwefelsäure grün, ohne blaue Zwischenfarbe und geben auch ein dem Aposafranin entsprechendes Absorptionsspektrum ($572, 535, 490 \mu\mu$). Aposafranin hat die Absorptionsbanden bei $563, 522$ und $487 \mu\mu^1$), die *para*-ständige externe Aminogruppe verschiebt also die Absorption um etwa $10 \mu\mu$, wie beim Amino-safranin von Ris. Amino-aposafranin unterscheidet sich demnach vom Aposafranin durch die bläulichere Nuance, außerdem ist es in schwach angesäuertem Wasser leicht löslich, was offenbar von der Salzbildung an der externen Aminogruppe herrührt.

Analyse des Platinchlorid-Doppelsalzes:

0.1523 g Sbst.: 0.2471 g CO_2 , 0.0450 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 14.0 ccm N_2 (18° , 740 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{PtCl}_6$. Ber. C 44.00, H 3.06, N 11.41.

Gef. » 44.25, » 3.32, » 11.56. .

Mülhausen, Org.-chem. Laboratorium der höheren Chemieschule.

¹⁾ Formanek-Grandmougin, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Aufl., Bd. I, S. 192.