

färbt und dickflüssig wird. Durch starke Abkühlung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Der Siedepunkt liegt bei 746 mm zwischen 261° und 262° uncorr. Die Base ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, weniger leicht in Wasser und verdünnter Kalilauge.

Mit Phenolen zusammen oxydirt, liefert Aethylparaphenylendiamin schöne Farbstoffe aus der Klasse der Indophenole. Der aus Phenol erhaltene Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver und färbt Seide im gebrochenen Seifenbade schön dunkelblau. Mit α -Naphtol entsteht ein analoger Farbstoff, der auf Seide eine dunkel kornblumenblaue Nüance erzeugt. Der aus β -Naphtol gewonnene Farbstoff färbt röthlicher, während sich das Oxydationsproduct aus dem beschriebenen Diamin und Resorcin mit schwarzblauer Färbung auf der Faser fixirt.

Mülhausen i./E. Ecole de chimie.

36. W. Schweitzer: Zur Kenntniss der Safranine.

I. Ueber zwei isomere Monoäthylsafranine.

Substituirte Safranine wurden zuerst von Bindschedler¹⁾ dargestellt und unsere Kenntniss über diese Farbstoffgruppe von Nietzki²⁾ erweitert. Diese Forscher zogen jedoch keine monosubstituirten Safranine in den Kreis ihrer Betrachtung und sollen daher in Folgendem einige derartige Farbstoffe beschrieben werden. Es war erwiesen, dass Alkoholreste in der einen Amidogruppe des Paraphenylendiamins nichts an dessen Reactionsfähigkeit ändern.

α . Aethylsafranin.

Witt³⁾ und später E. Nölting und A. Collin⁴⁾ stellten fest, dass Aethylparaphenylendiamin ein Safranin liefert. Um den Farbstoff darzustellen, wurden 10.4 g des genannten Diamins und 12.7 g Anilin, beide Verbindungen als salzsaure Salze in 700 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von etwas Eisessig zum Kochen erhitzt. Unter Umrühren gab man nach und nach eine Lösung von Kalium-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 205 und XVI, 864.

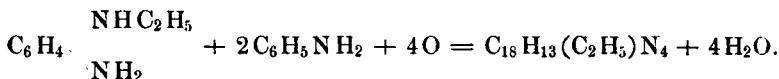
²⁾ Diese Berichte XVI, 464.

³⁾ Journal of the Society of Chemical Industry I (1873), S. 255.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 267.

bichromat hinzu, die im Liter 40 g des Salzes enthielt. Von Zeit zu Zeit wurden dem Schaleninhalt kleine Proben entnommen und auf Filtrirpapier mit einem Tropfen der Oxydationsflüssigkeit benetzt. Anfangs färbt sich obiges Basengemisch blau und geht dann durch grün in rothviolett über. An den Rändern der Schale zeigt eine rothe Färbung die Bildung des Safranins an. Nach Verbrauch von 400 ccm Kaliumbichromatlösung blieb eine Probe des Schaleninhaltes beim Betupfen mit derselben unverändert. Es wurde jetzt Kalkmilch zugegeben und die rothe Safraninlösung durch Filtration von dem dunklen Rückstand und etwas violetter Farbstoff getrennt. Man brachte zur Trockne und kochte mit absolutem Alkohol den Farbstoff aus, der durch Eindampfen rein erhalten wurde.

Die Bildung des α -Aethylsafranins erfolgt nach dem Schema:



Das salzsaure Salz wurde als metallglänzendes, blaugrünes Krystallpulver erhalten, das sehr hygroskopisch ist. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht mit prachtvoll rubinrother Farbe löslich, in Aether unlöslich. Die Lösungen zeigen bei auffallendem Lichte sehr schöne, olivengrüne Fluorescenz, die besonders bei Zusatz einiger Tropfen Essigsäure hervortritt. Wird eine Lösung in Alkohol mit Salzsäure versetzt und Platinchlorid im Ueberschuss zugegeben, so scheidet sich das schwerlösliche Platindoppelsalz in Form dunkler, kleiner Nadelchen aus, die schönen Metallglanz zeigen. Die Analyse weist auf die Zusammensetzung: $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_4\text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Es lieferten:

- 1) 0.2508 g bei 80° getrocknet 0.0467 g Platin.
- 2) 0.2055 g „ „ „ 0.0382 g „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.77	18.64	18.59 pCt.

Aus dem salzsauren Salz wurde durch Silberoxyd die Base freigemacht und aus Aether als nicht krystallisende Masse erhalten, die in dünnen Schichten bei durchfallendem Lichte rubinrothe, und bei auffallendem mit cantharidengrüne Farbe zeigt. Das salzsaure Salz geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in die farblose Leukoverbindung über, die sich nach Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit überschüssiger Natronlauge in Aether mit grünlichgelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz löst. Die Leukobase selbst, sowie das salzsaure Salz derselben konnten nicht erhalten werden, denn obgleich der Aether in einer Kohlensäureatmosphäre abdestillirt und das Chlor-

hydrat in derselben dargestellt wurde, ging es bei Berührung mit Luft in α -Aethylsafranin über. Ein beständiges Platindoppelsalz der salzsauren Leukobase konnte nicht erhalten werden.

Aus dem salzsauren Salze wurden durch doppelte Zersetzung mit Silbernitrat und Silbersulfat das salpetersaure und schwefelsaure Salz dargestellt. Ersteres bildet eine amorphe, im durchfallenden Lichte blaviolette, im auffallenden bronceglänzende Masse, die in hohem Grade hygroskopisch ist, während letzteres als dunkelgrünes, cantharidenglänzendes Krystallpulver erhalten wurde.

Es konnte weder ein pikrinsaures Salz, noch ein Doppelsalz des Chlorhydrates mit Zinkchlorid erhalten werden, die charakteristische Eigenschaften zeigten und zur Analyse einluden.

β . Aethylsafranin.

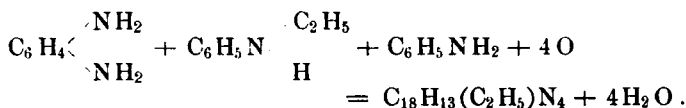
Zur Gewinnung des Farbstoffes wurden:

10.8 g Paraphenylendiamin,

7.7 g Anilin,

12.3 g Aethylanilin

als salzsaure Salze in 500 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Essigsäure in der Hitze oxydirt. Es wurden 340 ccm Kaliumbichromatlösung verbraucht, die im Liter 60 g Salz enthält. Die Oxydation verlief unter analogen Erscheinungen, wie bei α -Aethylsafranin beschrieben. Sie wurde in ähnlicher Weise verfolgt und das Ende der Farbstoffbildung erkannt. Das salzsaure Salz wurde nach Zusatz von Kalk und Filtration, wie bekannt, dargestellt und als amorphe, cantharidenglänzende Masse erhalten, die in noch höherem Grade, wie das Chlorhydrat des α -Aethylsafranins, hygroskopisch ist. β -Aethylsafranin entsteht nach der Gleichung:



Die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser und Alkohol ist derjenigen des α -Aethylsafranins sehr ähnlich. Das Platindoppelsalz bildet ein dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver und muss mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Es ist sehr schwer löslich. Seine Zusammensetzung ist derjenigen seines Isomeren analog. Die Analyse ergab:

- 1) 0.2495 g bei 80° getrocknet liefert 0.0472 g Platin.
- 2) 0.3055 g „ „ „ „ 0.0577 g „

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.77	18.94	18.90 pCt.

Die mit Silberoxyd abgeschiedene Base gleicht derjenigen aus α -Aethylsafranin erhaltenen und zeigt die Leukobase ein analoges Verhalten, wie es bei α -Leukoäthylsafranin beschrieben wurde. Es konnte auch hier weder ein charakteristisches pikrinsaures Salz, noch ein Chlorzinkdoppelsalz erhalten werden. Das Nitrat wurde als dunkelgrüne krystallinische Masse erhalten und gleicht das Sulfat dem im vorigen Abschnitte beschriebenen.

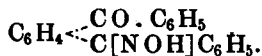
Die beiden Aethylsafranine sind nicht identisch, sondern isomer, was aus der Verschiedenheit der Platindoppelsalze und der Nitate hervorgeht. Die Isomerie der Farbstoffe wird besonders nach dem Fixiren auf der Seidenfaser auffallend. Färbt man Seide unter gleichen Bedingungen mit den Chlorhydraten im gebrochenen Seifenbade, so bemerkt man beim α -Aethylsafranin grösseres Färbvermögen als bei den mit β bezeichneten Isomeren. Beide Farbstoffe erzeugen nach dem Aviviren in essigsäurehaltigem Wasser auf Seide ein helles Violett mit bemerkenswerthem Glanze. α -Aethylsafranin färbt dunkler mit blauem Stich, während sich das β -Aethylsafranin in hellerer, gelblicher Nüance fixirt. Mit Tannin gebeizte Baumwolle färbt sich schön rothviolett, doch tritt hier der Unterschied beider Farbstoffe nicht so deutlich hervor.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

37. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Hydroxylamin-reaction.

(Eingegangen am 26. Januar.)

In No. 1 der »Chemikerzeitung« vom 3. Januar a. c. findet sich, im Sitzungsbericht der Société industrielle de Mulhouse, folgende Notiz: »Nölting und Kohn haben die Wirkung von Hydroxylamin auf Terephtalophenon und Isophtalophenon studirt. In beiden Fällen resultirt ein Monoxim,



Dies bestätigt die Angabe Victor Meyer's, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Gruppen CO mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Dioximen.«

Diese Notiz nöthigt mich, schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über eine Versuchsreihe zu publiciren, mit welcher ich seit einiger Zeit beschäftigt bin.