

Pyrrolverbindung in prächtigen, wohlausgebildeten Krystallen von tiefrother Farbe, die man zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 123° , zeigt also genau den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols. Er ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Benzol und Ligoïn leicht löslich, wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen und giebt nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{27}O_2N_3$
N	10.58	10.27 pCt.

N-Azobenzol- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Kocht man den Ester mit alkoholischem Kali einige Zeit und lässt erkalten, so scheidet sich das Kalisalz der Säure in schönen, orangegelb gefärbten, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslichen Blättern ab.

Durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und langsames Verdunsten der Lösung gewinnt man die freie Säure in grossen, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 195° , die darüber erhitzt Kohlensäure abspalten. Die Säure ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer dagegen in Ligoïn und Eisessig, unlöslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Sie zeigt ebenfalls nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$
C	69.72	69.90 pCt.
H	6.40	6.14 »

661. R. Nietzki: Zur Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 16. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ habe ich auf einige Thatsachen hingewiesen, welche sich mit den von Bernthsen, sowie von Andresen für das Safranin aufgestellten Formeln nicht gut in Einklang bringen lassen, und habe weitere darauf bezügliche Versuche in Aussicht gestellt.

Vor Kurzem theilte mir Hr. O. N. Witt brieflich mit, dass er, im Anschluss an die vorliegenden Publikationen, auch seine Ansicht

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3017.

über Bildung und Constitution des Safranins zu veröffentlichen beabsichtige, und liess mir eine Copie seiner, wohl in diesem Hefte abgedruckten Notiz, zukommen.

Da ich inzwischen einige Beobachtungen gemacht habe, welche mit Witt's Safraninformeln in gutem Einklange stehen, möchte ich diese zunächst hier mittheilen.

Was mich vor Allem an der Richtigkeit von Bernthsen's und Andresen's Safraninformeln zweifeln liess, war die Existenz von je zwei isomeren Diäthyl-, Monoäthyl- und Dimethylsafraninen, welche beide Diazoverbindungen zu bilden im Stande sind.

Da die Verschiedenheit dieser Derivate bisher angezweifelt werden konnte, habe ich die beiden Dimethylsafranin-Nitrate krystallographisch untersuchen lassen.

Hr. Prof. O. Lehmann in Aachen hatte die Freundlichkeit sich dieser Mühe zu unterziehen, wofür ich ihm hier noch meinen herzlichen Dank ausspreche.

Ich citire nachstehend den Bericht des Hrn. Lehmann und bemerke, dass hier das aus Paraphenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin dargestellte Dimethylsafranin mit I., das gewöhnliche, von Bindschedler beschriebene Dimethylsafranin-Nitrat mit II. bezeichnet ist! Hrn. Lehmann's Bericht lautet wörtlich folgendermaassen:

»Löst man die Körper in heissem mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, bringt die Lösungen auf dem Objectträger unter Deckglas in Contact und lässt abkühlen, so scheiden sich an der Seite von I. aus der zunächst rothen Lösung schmale braune Blättchen aus mit gerundeten Umrissen, deren Auslöschungsrichtung, soweit bei den mangelhaften Conturen zu erkennen, der Längsrichtung parallel ist. Rings um die Krystalle bildet sich ein Hof, so dass das Präparat ganz besonders geeignet erscheint, die Hofbildung um die Krystalle zu demonstrieren. Auf der Seite von II. scheiden sich unter gleichen Erscheinungen plattgedrückte braune Nadeln aus, deren eine Auslöschungsrichtung (auf der platten Seite gesehen) ebenfalls der Längsvorrichtung parallel ist. Die Umrisse sind ebenfalls nicht scharf ausgebildet, so dass über die eigentliche Form nichts weiter gesagt werden kann.

Die schmalsten Blättchen von I. und die breitesten Nadeln von II. könnte man unter solchen Umständen, wenn man sie allein betrachtet, allerdings mit einander verwechseln, nichts destoweniger tritt aber der Unterschied der beiden Krystallisationen in der Gesamtheit sehr deutlich hervor, man kann genau angeben, wo sich die Grenze zwischen beiden Lösungen befindet. Man könnte nun denken, dass die Verschiedenheit der Formen bedingt wäre durch irgend eine Beimischung. In diesem Fall müsste ein Krystall der einen Substanz in krystallisirende Lösungen des andern gebracht, weiter wechseln; dies ist jedoch nicht der Fall, ja die beiden Substanzen vermögen sich nicht einmal

regelmässig orientirt aneinander anzulagern. Mischt man nämlich die Lösungen beider Stoffe und lässt das Gemisch krystallisiren, so kann man, seltene Fälle ausgenommen, bei jedem Krystall angeben, ob es der Substanz I. oder II. angehört. Die Krystalle beider Substanzen scheiden sich durchaus unabhängig von einander, gleichzeitig isolirt neben einander aus.«

Hr. Lehmann schliesst seinen Bericht mit den Worten:

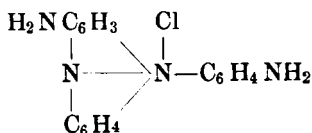
»Falls also aus theoretischen Gründen ein Nachweis der Identität nöthig wäre, so thut es mir leid, nicht damit dienen zu können. Die Substanzen sind sicherlich verschieden.

Mit der nachgewiesenen Verschiedenheit der beiden Dimethylsafranine werden nun die Formeln von Bernthsen und Andresen zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Ich bemerkte am Schluss meiner letzten Abhandlung, dass bisher keine Thatsachen darauf hinwiesen, dass bei der Safraninbildung aus Diamidodiphenylamin und einem Monamin allein der Stickstoff des letzteren die Bindung vermittelt. Ich habe früher nachgewiesen, dass Anilin und die drei Toluidine auf *p*-Diamidodiphenylamin unter Safraninbildung reagiren, aber grade die Beobachtung, dass dieses nicht bei Allen mit derselben Leichtigkeit vor sich geht, war mit die Veranlassung, dass ich eine Bindung zwischen dem Diphenylaminstickstoff und dem Kern des Monamins annahm. Ich stellte deshalb letzthin Versuche mit Monaminen in Aussicht, deren Orthostellen neben der Amidogruppe besetzt sind. Solche Basen sind unter andern: das Mesidin und das von Nölting entdeckte benachbarte Metaxylidin. Durch die Güte meines Freundes Nölting wurde ich in den Stand gesetzt, die sechs isomeren, grösstentheils von ihm entdeckten Xylidine auf die Safraninbildung zu untersuchen. Ich habe gleichzeitig noch das Mesidin, das feste Cumidin und das Isocumidin mit Diamidodiphenylamin oxydirt, und stelle nachfolgend die Resultate zusammen:

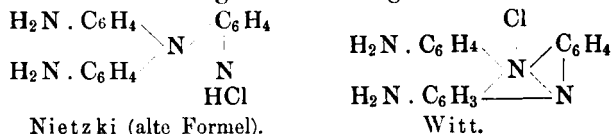
- I. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_3}$. Safranin.
- II. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_3}$. Spuren, vielleicht von Verunreinigungen herrührend.
- III. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_3}$. Safranin.
- IV. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{6}{\text{CH}_3}$. Kein Safranin.
- V. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{5}{\text{CH}_3}$. desgleichen.
- VI. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{5}{\text{CH}_3}$. desgleichen.
- VII. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{5}{\text{CH}_3}$ (festes Cumidin). Safranin.
- VIII. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{6}{\text{CH}_3}$ (Mesidin). Kein Safranin.
- IX. $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{5}{\text{CH}_3}$ (Isocumidin). desgleichen.

Von diesen Basen haben IV. und VIII. beide Orthostellen besetzt, sie bilden kein Safranin, ebensowenig aber V., VI., IX. und II.(?). Von den sechs isomeren Xylidinen sind also nur zwei, nämlich I. u. III., ausserdem aber das gewöhnliche Cumidin, zur Safraninbildung fähig. Das Xylidin II. könnte, von seiner Darstellung her, mit kleinen Mengen von I. verunreinigt sein. Aus diesen Thatsachen geht wohl zur Genüge hervor, dass in den Benzolkern eingeführte Methylgruppen einem Monamin, je nach ihrer Stellung, die Safraninbildungsfähigkeit nehmen können. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich aus den angeführten Beispielen nicht ableiten, doch haben die Basen mit besetzten Orthostellen (IV. und VIII.) kein Safranin gebildet. Dieser Einfluss der Methylgruppen wäre aber ganz unverständlich, wenn man ein blosses Eingreifen der Amidogruppe annehmen wollte, er weist vielmehr darauf hin, dass ausser dieser eine Stelle des Kerns, und zwar höchstwahrscheinlich die Orthostelle in Angriff genommen wird. Diese Thatsache kommt in der Witt'schen Safraninformel:



zum Ausdruck! Da dieselbe eine unsymmetrische ist, trägt sie auch der Verschiedenheit beider Alkylderivate Rechnung. Von den bisher aufgestellten Safraninformeln ist sie die einzige, welche mit den vorliegenden Thatsachen im Einklang steht, obwohl die darin enthaltene Phenylammoniumgruppe einer näheren Bestätigung bedürfte. Allerdings besitzt das Safranin ganz den Charakter der Ammoniumbasen und zeigt sogar den für diese so charakteristischen bitteren Geschmack. Es bleibt aber noch immer die Thatsache zu constatiren, ob in der freien Safraninbase eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, oder nicht.

Vergleicht man die Witt'sche Safraninformel mit der vor 3 $\frac{1}{2}$ Jahren von mir aufgestellten, so findet man, dass Beide sich nur durch die verschiedene Lage einer Bindung von einander unterscheiden:



Da zur damaligen Zeit weder die Eurhodine noch die Chinoxaline bekannt waren, konnte auch von einer richtigen Lösung der Safraninfrage kaum die Rede sein.

Basel, Universitätslaboratorium.