

zersetzt und giebt alsdann einen weissen Niederschlag und eine alkalische Lösung.

Die Reinigung der oben erwähnten schmelzbaren Substanz bot so grosse Schwierigkeiten dar, dass unsere Arbeit über dieselbe noch nicht zur Veröffentlichung reif ist, sie scheint sich jedoch von der Verbindung, deren Analyse wir mitgetheilt haben, nur durch einen höheren Gehalt an Krystallwasser zu unterscheiden.

Wir beabsichtigen, unser Studium der Zinkoxyd-Natriumverbindungen fortzusetzen und unsere Versuche auch auf die Zinkverbindungen anderer basischer Radicale auszudehnen.

Harvard University. Cambridge, U. S. A., 19. März 1888.

#### 284. R. Nietzki und Richard Otto: Ueber Safranine und verwandte Farbstoffe.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns, anknüpfend an frühere Arbeiten, einige neue Thatsachen über das Safranin mitgetheilt<sup>1)</sup> und eine ausführlichere Publication über denselben Gegenstand in Aussicht gestellt.

Obwohl nun diese Arbeit bis jetzt noch immer nicht zu dem gewünschten Abschluss gelangt ist, hat sich im Laufe derselben doch eine reichliche Menge von thatsächlichem Material angehäuft, über welches wir der Gesellschaft Mittheilung machen möchten.

#### Entfernung einer Amidogruppe aus Phenosafranin.

Wie aus der oben citirten Notiz ersichtlich, lässt sich aus dem Phenosafranin eine Amidogruppe mit Leichtigkeit entfernen. Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Farbstoffes mit soviel Schwefelsäure, dass sich dieselbe eben violett färbt, fügt etwas mehr als die berechnete Natriumnitritmenge in concentrirter wässriger Lösung hinzu und kocht, so entsteht eine fuchsinrothe Flüssigkeit, welche nicht mehr die Fluorescenz der alkoholischen Safraninlösung zeigt.

Verjagt man den Alkohol, so lässt sich durch Zusatz von Chlorzink ein schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz abscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3017 und 3163.

Der entstandene neue Körper besitzt eine schwächer basische Natur als das Safranin, man kann aus den Salzen zwar durch kausische Alkalien, aber nicht durch Carbonate die Base abscheiden.

Wir reinigten deshalb das obige Salz durch Lösen in verdünnter Sodalösung und erneutes Ausfällen mit Chlorzink und Salzsäure.

Versetzt man die Lösung eines Salzes mit Salpetersäure, so scheidet sich ein sehr schwerlösliches krystallinisches Nitrat ab. Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten.

Die Analysen, welche von verschiedenen Salzen dieses Körpers gemacht wurden, bestätigten für die Base die Formel:  $C_{18}H_{13}N_3$ , es war mithin aus dem Safranin eine Amidogruppe ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden.

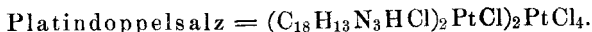


	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	64.67	64.45	64.35	—	pCt.
H	4.19	4.74	4.50	—	»
N	16.76	—	—	16.45	»
O	14.37	—	—	—	»



	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	58.54	58.55	58.51	—	—	pCt.
H	4.06	5.10	4.56	—	—	»
N	11.38	—	—	11.45	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26.56	—	—	—	26.60	»

Die Base bildet mithin, ebenso wie das Safranin, ein saures Sulfat.



	Berechnet	Gefunden
Pt	20.56	20.59 pCt.

Das Acetylderivat entsteht, wenn man eines dieser Salze mit trockenem Natriumacetat mischt und mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Dasselbe besitzt im freien Zustande eine violette Farbe, mit Säuren bildet es gelbe schwerlösliche Salze, welche denen des Diacetylsafranins ähnlich sind.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	68.64	69.28	—	pCt.
H	4.58	5.13	—	»
Cl	10.10	—	9.92	»

Der Körper  $C_{18}H_{13}N_3$  löst sich in Form seiner Salze in Wasser mit schön rother Farbe, auf Wolle und Seide erzeugt er ein Roth, welches bedeutend bläulicher ist, als das der Safranine. Die alkoholische Lösung ist völlig ohne Fluorescenz.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelbbrauner, in mässig concentrirter Salzsäure mit grüner Farbe. Beim Verdünnen schlägt diese Farbe direct in Roth um, ohne dass hier die beim Safranin vorhandene blaue Zwischenstufe auftritt.

Letztere scheint demnach an das Vorhandensein einer weiteren Amidogruppe gebunden zu sein.

Versuche, aus dem Safranin auch die zweite Amidogruppe zu entfernen, haben zu keinem analysirbaren Product geführt, und wir haben, nachdem wir denselben viel Material geopfert hatten, schliesslich diese Versuche aufgegeben. Den früher erwähnten Körper<sup>1)</sup> haben wir aber stets und in kleinen Mengen erhalten, und eine Reinigung ist mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft.

#### Base des Phenosafranins.

Nach der neuerdings von Witt für das Safranin aufgestellten Formel, enthält dasselbe ein fünfwerthiges Stickstoffatom, welches einerseits an einen Benzolrest andererseits an einen Säurerest gebunden ist. Mit andern Worten spielt hier eine Phenylgruppe dieselbe Rolle, wie die Methyl- oder Aethylgruppe in den Ammoniumbasen, und es müsste daher die freie Safraninbase ein Wassermolekül oder vielmehr ein Hydroxyl enthalten, mithin der Formel  $C_{18}H_{16}N_4O$  gemäss zusammengesetzt sein.

A. W. Hofmann und R. Geyger versuchten vergeblich die Base des Safranins durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorhydrat im reinen Zustande zu erhalten. Die Safraninbase zeigt die Eigenschaft Chlorsilber aufzulösen.

Ein früher angestellter Versuch aus dem Sulfat die Schwefelsäure mit Barytwasser und das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure zu entfernen, führte zu dem Carbonat des Safranins.

Es blieb deshalb nichts andres übrig, als das Sulfat mit der genau hinreichenden Baryumhydratmenge zu zersetzen. Man erhält so eine tief roth gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Stehen nichts abscheidet, und welche beim Vermischen mit Alkohol fluorescirt. Verdampft man die Lösung unter Luftabschluss, so scheiden sich oft plötzlich goldglänzende Krystallblättchen ab, welche dann in Wasser ausserordentlich schwer löslich werden. Gleichzeitig tritt aber beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3019.

Kochen der Geruch nach Ammoniak, sowie reichliche Schmierbildung auf.

Es veranlasste uns dieser Umstand das Verdampfen bei etwa 40° im Vacuum vorzunehmen.

Schon nach Verdunstung eines geringen Theils der Flüssigkeit tritt die Krystallisation ein. Die so erhaltene Base ist schwerlöslich in Wasser, sie löst sich leicht in Alkohol, fast nicht in Aether.

Die bei 100° getrocknete Base besitzt in der That die Zusammensetzung  $C_{18}H_{16}N_4O$ , doch wurde der Stickstoffgehalt, wohl in Folge der ausserordentlich schwierigen Verbrennlichkeit, stets zu niedrig gefunden.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	71.05	71.10	71.18	—	pCt.
H	5.26	5.82	5.63	—	»
N	18.46	—	—	17.50	»
O	5.26	—	—	—	»

Versucht man die Base aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so verliert sie immer mehr an Löslichkeit, und ihr Kohlenstoffgehalt nimmt zu, so dass er sich schliesslich der wasserfreien Base  $C_{18}H_{14}N_4$  nähert.

Ebenso verliert die Base beim Trocknen auf 150° etwa ein halbes Molekül Wasser.

#### Safranöl.

Bei der Darstellung der Safraninbase zeigte es sich, dass ein Ueberschuss von Baryumhydrat eine Zersetzung des Farbstoffes unter Ammoniakaustritt zur Folge hatte.

Wir haben das Product dieser Zersetzung in grösserer Menge dargestellt, und dabei schliesslich folgendes Verfahren eingehalten: Salzsaures Phenosafranin wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge etwa 3 Tage am Rückflusskühler gekocht.

Die Lösung behält ihre rothe Farbe bei, doch tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, wo dieselbe durch überschüssige Salzsäure nicht mehr violett, sondern gelb gefärbt wird.

Verdünnt man alsdann nach Verjagung des Alkohols mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure, so fällt ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag aus.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Eisessig fast unlöslich, er löst sich leicht mit schön carminrother Farbe in Alkalilauge, sowie in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Um ihn von der aus dem Glase stammenden Kieselsäure zu befreien, wurde er bei 120° getrocknet und alsdann in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Salzsäure fällt ihn aus der Lösung in Form von messingfarbenen ziemlich grossen Nadeln. Die Analyse zeigte, dass hier die beiden Amidgruppen des Safranins durch Hydroxyle ersetzt waren. Mit überschüssigen Säuren scheint der Körper schwer lösliche leicht zersetzliche Salze zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Da derselbe im allgemeinen phenolartige Eigenschaften besitzt, schlagen wir dafür den Namen »Safranol« vor.

Ber. für $C_{18}H_{19}N_2(OH)_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.00	74.88	74.90	— pCt.
H	4.13	4.88	4.76	— »
N	9.72	—	—	9.76 »
O	11.14	—	—	— »

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron geht das Safranol in ein Diacetylderivat über, welches gelbe metallisch glänzende Blättchen bildet.

Dasselbe ist in Ammoniak unlöslich, wird jedoch durch längere Behandlung damit verseift.

Mit Säuren bildet es schwer lösliche beständige Salze. Es fehlte für den Körper jedes Lösungsmittel, folglich eine passende Reinigungsmethode und die Analyse ergab deshalb nur ein annäherndes Resultat.

	Berechnet	Gefunden
C	70.96	69.52 pCt.
H	4.30	4.76 »

Die Anwesenheit zweier Acetylgruppen geht jedoch ziemlich sicher aus der Alkaliumlöslichkeit der Substanz hervor.

Dem Safranol fehlt das in der Safraninbase enthaltene Wassermolekül. Es lässt sich dieses mit der Annahme der Phenylammoniumgruppe nur in Einklang bringen, wenn man eine Anhydridisation zwischen dieser und einem Hydroxyl annimmt. Es wäre dieses mit einer Salzbildung zwischen der sauren und basischen Gruppe gleichbedeutend. Allerdings sollte alsdann das Acetylderivat Wasser enthalten, was nach obiger Analyse nicht der Fall zu sein scheint.

#### Reductionsproducte des Phenosafranins.

Behandelt man das Phenosafranin in saurer Lösung mit Zinkstaub, Zinnchlorür oder andern Reductionsmitteln, so tritt zunächst die Bildung der von der Luft wieder zum Farbstoff oxydirbaren Leucoverbindung ein.

Später bildet sich eine eigenthümliche gelbe Substanz, welche, in alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt, demselben eine gelbe Färbung und eine grüne Fluorescenz verleiht, die derjenigen einer ätherischen Chrysanilinlösung täuschend ähnlich sieht. Es ist uns nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren.

Kocht man eine wässrige Safraninlösung mehrere Tage lang mit Zinkstaub und Salzsäure, so tritt schliesslich ein Punkt ein, wo alles Safranin in farblose, sich an der Luft nicht mehr färbende Substanzen verwandelt ist.

Die Isolirung des Reductionsproductes gehört nicht gerade zu den leicht ausführbaren Operationen, da während des etwa dreitägigen Reductionsprocesses sich sehr grosse Mengen von Chlorzink in der Flüssigkeit angesammelt haben.

Man muss soviel Alkalilauge hinzufügen, dass das ausgeschiedene Zinkoxyd wieder gelöst wird, und dann mit Aether ausschütteln.

Beim Uebersättigen mit Alkali tritt ein starker Ammoniakgeruch auf, in den ersten Aetherauszügen finden sich kleine Mengen von Anilin. (Etwa 1 pCt. vom angewandten Safranin.) Destillirt man die Aetherauszüge bis auf einen mässigen Rückstand ab, so scheiden sich aus diesem bräunlich gefärbte Krystallkrusten einer neuen Base ab.

Dieselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle rein erhalten und bildet schliesslich farblose centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Diese Base ist in Alkohol leicht löslich, schwieriger in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Es gelang nicht krystallinische Salze derselben zu erhalten. Letztere sind zerfliesslich und trocknen gummiartig ein. Auch eine schwer lösliche Platindoppelverbindung war nicht erhältlich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Base ergab Zahlen, welche auf die Formel  $C_{18}H_{19}N_3O$  stimmten.

	Gefunden	Berechnet		
		I.	II.	III.
C	73.72	74.01	74.19	— pCt.
H	6.48	6.58	6.70	— »
N	14.33	—	—	14.13 »
O	5.46	—	—	— »

Wird die Base geschmolzen, so verliert sie etwa 1 pCt. an Gewicht, bei 170° beträgt der Verlust etwa 4 pCt. und eine weitere Abnahme findet dann auch bei 180° nicht mehr statt.

Eine Analyse der auf diese Weise getrockneten Base zeigte, dass hier Wasser oder dessen Bestandtheile fortgegangen waren. Bei einem Verlust von 4.1 pCt. wurden erhalten Kohlenstoff 77.24 und Wasserstoff 6.34. Die einmal geschmolzene Base zeigte sich jedoch in ihren Eigenschaften etwas verändert. Sie erstarrte erst bei ziemlich niedriger Temperatur völlig amorph, und schmolz dann schon unter 100°.

Wird eine saure Lösung der Base mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht eine Diazoverbindung, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu rothen Azofarbstoffen condensiren lässt. Ein Versuch ergab, dass

zur Bildung des Diazokörpers annähernd 1 Molekül Natriumnitrit auf das Molekül  $C_{18}H_{19}N_3O$  verbraucht wird.

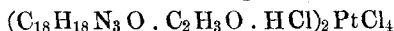
Erwärmt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Acetylderivat, welches mit verdünntem Alkohol in breiten, farblosen, bei  $173^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Die Analyse zeigte, dass hier eine Acetylgruppe eingetreten war, sie führte zu der Formel:  $C_{18}H_{18}N_3OC_2H_3O$ .

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	71.64	71.54	72.14	—	—	pCt.
H	6.26	6.28	6.70	—	—	»
N	12.53	—	—	13.13	12.45	»
O	9.55	—	—	—	—	»

Dieses Acetylderivat zeigt noch einen ausgeprägten Basencharakter, es löst sich leicht in Säuren, und Platinchlorid bewirkt in der Lösung des Chlorhydrats einen gelben nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag.

Es ist dieses Platinsalz bei  $100^\circ$  getrocknet, der Formel



entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.13	18.00 pCt.

Da die Bildung einer Diazoverbindung auf die Anwesenheit einer Amidogruppe hindeutet, so versuchten wir diese durch die Griess'sche Reaction zu entfernen.

Die Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wurde mit einer mehr als hinreichenden Menge Natriumnitrit versetzt. Zu der entstandenen Lösung wurde Alkohol und schliesslich soviel Aether gefügt, dass sich eine concentrirte Lösung der entstandenen Diazoverbindung absonderte. Letztere wurde abgezogen und mit einem grossen Alkoholüberschuss gekocht.

Nach dem Abdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser restirte eine klare Lösung, aus welcher sich durch Ammoniak eine neue Base abscheiden liess.

Dieselbe zeigt viel Aehnlichkeit mit der ursprünglichen, unterscheidet sich von dieser jedoch dadurch, dass sie sich nicht mehr diazotiren oder acetyliren lässt.

Versetzt man ihre saure Lösung mit Natriumnitrit und fügt diese Lösung zu einer alkalischen Naphtolsulfosäurelösung, so tritt keine Farbstoffbildung ein.

Die neue Base löst sich in Wasser etwas schwieriger als die Erste, sie wurde aus verdünntem Alkohol krystallisiert, und bildete breite farblose bei  $117^\circ$  schmelzende Nadeln. Es zeigte sich, dass hier eine Amidogruppe ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt war.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:  $C_{18}H_{18}N_2O$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	77.69	77.57	—	pCt.
H	6.47	6.56	—	»
Cl	10.07	—	10.14	»
O	5.75	—	—	»

Die Base bildet ein schön krystallisirendes, schwerlösliches Platindoppelsalz, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen auf 100° der Formel  $(C_{18}H_{18}N_2OHCl)_2PtCl_4$  entsprach.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Pt	20.26	20.42	—	pCt.
C	44.67	—	44.97	»
H	3.92	—	4.04	»

Es ist schwierig aus den obigen Thatsachen einen Schluss auf die Constitution dieser Basen und ihre Beziehungen zum Safranin zu ziehen.

Es zeigt sich, dass aus dem Safranin,  $C_{18}H_{14}N_4$ , die um ein Stickstoffatom ärmere Base,  $C_{18}H_{19}N_3O$ , entsteht. Vermuthlich tritt hier der Stickstoff in Form von Ammoniak aus, wenigstens ist Letzteres bei der Reaction nachzuweisen. Es fragt sich nun, welche Rolle hier das vorhandene Sauerstoffatom spielt. Der Umstand, dass dasselbe sich noch in den Platinsalzen des Acetylderivats, sowie der zweiten Base befindet, spricht gegen die Annahme einer Ammoniumhydroxydgruppe, der starke Basencharakter des Körpers  $C_{18}H_{18}N_3O$  gegen die eines Phenylhydroxyls.

Das Verhalten der Base  $C_{18}H_{19}N_3O$  beim Erhitzen lässt fast die Vermuthung zu, dass der Sauerstoff hier nur in Form von Wasser vorhanden ist.

Alsdann liegen hier Hydrate der Basen  $C_{18}H_{17}N_3$  und  $C_{18}H_{16}N_2$  vor. Erstere wäre in einem Diamido-, Letztere einem Amidotriphenylamin isomer.

Diese Körper können selbstverständlich nicht vorliegen, denn die Base  $C_{18}H_{16}N_2$  ist nicht mehr diazotir- oder acetylirbar. Man wäre versucht in der Base  $C_{18}H_{18}N_2$  die Stammsubstanz des Leukosafranins

das Phenylhydrodiphenazin:  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$   $C_6H_4$  zu suchen.

Dieser Körper enthält jedoch 2 Wasserstoffatome weniger, nämlich  $C_{18}H_{14}N_2$ .



Da die Analysen sämmtlich im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt wurden, so ist hier der höhere Wasserstoffgehalt nicht wegzuleugnen und es bleibt kaum etwas anderes übrig als eine Hydrürung am Benzolkern anzunehmen, wie sie beim Carbazolin, beim Hydrocarbazol sowie beim Hydronaphtylamin angenommen werden muss.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit, welche diese Base gegen Oxydationsmittel zeigt. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure, so scheidet Kaliumbichromat aus dieser Lösung ein schwerlösliches Chromat in gelben Flocken aus. Beim Kochen mit einem Chromsäureüberschuss geht dieses in Lösung und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, ohne dass eine Bildung von Chromoxyd wahrgenommen werden konnte. Aus dem so behandelten Chromat schieden Alkalien wieder die unveränderte Base ab.

Jodmethyl führt den Körper  $C_{18}H_{18}N_2O$  in ein wasserlösliches Jodid über, aus welchem Alkalien eine neue Base abschieden. Letztere Eigenschaft lässt kaum auf die Bildung einer Ammoniumbase schliessen, auch fehlte hier der für jene Körper charakteristische bittere Geschmack. Eine nochmalige Behandlung mit Jodmethyl liess die Substanz anscheinend unverändert.

Das Ausgehen des Materials hat weiteren Versuchen mit diesem interessanten Körper ein Ziel gesetzt, wir hoffen jedoch später noch einmal darauf zurück zu kommen.

## 285. R. Nietzki und R. Otto: Einwirkung von Chinondichlorimid auf $\beta$ -Naphtylamin.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Vor kurzem hat O. N. Witt<sup>1)</sup> die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche die von ihm schon vor längerer Zeit dargestellten Einwirkungsproducte von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Naphtylamin und seine Phenyl- und Tolylderivate zum Gegenstand hat.

Ganz unabhängig von Witt und im Einverständniss mit diesem, haben wir die analoge Reaction mit Chinondichlorimid ausgeführt.

Während beim Nitrosodimethylanilin Eurhodine, beziehungsweise safraninartige Körper entstehen, welche eine dimethylyrte Amidogruppe enthalten, erhält man bei Anwendung des sonst ganz ähnlich wirkenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 719.