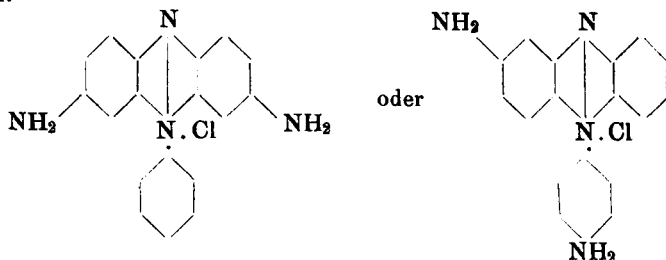


## 607. C. Ris: Beitrag zur Constitution der Safranine.

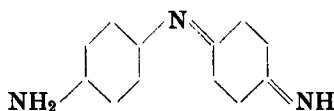
(Eingegangen am 26. Novemb.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Frage, ob den Safraninen die symmetrische Formel (Bernthsen)<sup>1)</sup> oder die unsymmetrische (Witt)<sup>2)</sup> zukomme, ist vor einiger Zeit von Neuem angeregt worden, indem G. Körner und K. Schraube in einer Mittheilung der chem. Gesellschaft Heidelberg<sup>3)</sup> Gründe für die Richtigkeit der ersteren Formel beigebracht haben.

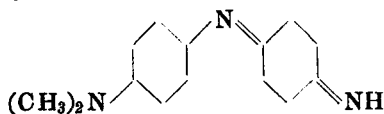


Diese Chemiker halten die zwei Dimethylsafranine, deren Verschiedenheit Nietzki<sup>4)</sup> annimmt, für identisch. Die von ihnen angekündigten, entscheidenden Versuche sind seither nicht veröffentlicht worden, so dass die nachfolgenden Beobachtungen, welche für die Annahme der symmetrischen Formel sprechen, einiges Interesse beanspruchen dürften.

In der Absicht, eine dritte Amidogruppe in die Safranine einzuführen, um neue Farbeffekte zu erzielen, wurden verschiedene Indamine, anstatt mit einem Monamin, mit *p*-Amidoacetanilid zusammenoxydirt. Es wurde nach der bekannten Methode aus dem Indamin:



ein rother Farbstoff, Acetylamidosafrafin, in ganz gleicher Ausbeute wie mit Anilin erhalten, der sich von dem Safranin nur durch etwas geringere Löslichkeit unterscheidet und der genau dieselben Färbereigenschaften zeigt wie dieses, ebenso die grüne Lösung in conc. Schwefelsäure, die durch Wasserzusatz über Blau in Roth übergeht. Aus dem Dimethylindamin:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2690.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1893, 305.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 3121.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 3163.

entstand in derselben Weise ein dem Dimethylsafranin äusserst ähnlicher, rothviolet färbender Körper.

Behufs Verseifung wurden diese Acetylverbindungen mit 10 procentiger Schwefelsäure gekocht, wobei starker Geruch nach Essigsäure auftrat, hierauf mit Soda übersättigt, mit Kochsalz gefällt, die getrockneten Farbstoffe mit Alkohol ausgezogen und eingedampft.

Die so erhaltenen Amidosafraanine sind den entsprechenden gewöhnlichen Safraninen ausserordentlich ähnlich; sie zeigen auffallender Weise genau dieselben Farbtöne wie die letzteren, ebenso dieselben Farbreactionen mit conc. Schwefelsäure.

Nach den bisherigen Erfahrungen und der Theorie der Chromogene und Auxochrome<sup>1)</sup> sollte nun durch Eintritt einer Amidogruppe in einen Farbstoff eine erhebliche Veränderung des Farbtones (nach Gelb oder Blau hin) eintreten; dies müsste offenbar dann der Fall sein, wenn die neue Amidogruppe in den noch nicht besetzten Phenylrest im Azinkern der unsymmetrischen Formel eingetreten wäre. Die unerwarteten Eigenschaften der Amidosafraanine lassen sich nun, wie es scheint, unter Annahme der symmetrischen Formel erklären. Hier tritt nämlich die dritte Amidogruppe mit dem an den fünfwerthigen Stickstoff gebundenen, alkylirend wirkenden Phenylrest ein, befindet sich also nicht in dem Kern des Chromogens (Phenazin) selbst und übt deshalb keinen Einfluss auf die Färbung des Productes aus.

Etwas näher wurde das amidirte Dimethylsafranin untersucht. Dieses bildet mit zwei Molekülen salpetriger Säure eine indigoblau gefärbte Tetrazoverbindung. Der daraus mit  $\beta$ -Naphtol entstandene Disazofarbstoff ist in säurehaltigem Wasser sehr schwer mit blauschwarzer Farbe löslich, während der Azofarbstoff aus Dimethylsafranin und  $\beta$ -Naphtol<sup>2)</sup> sich darin leicht mit indigoblauer Farbe löst. Desgleichen färbt der in Alkali leicht lösliche Diazofarbstoff aus  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure-R und obiger Tetrazoverbindung Wolle schwarz, im Gegensatz zu dem blau färbenden Product aus diazotirtem Dimethylsafranin.

Basel, Laboratorium d. Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

<sup>1)</sup> Vergleiche Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe II. Aufl., S. 13.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 61692, Bad. Anilin- und Sodafabrik.