

327. George F. Jaubert: Ueber Beziehungen der Safranine zu den Mauveinen und Indulinen.

[III. Mittheilung über Safraninfarbstoffe.]

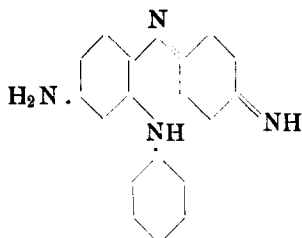
(Eingegangen am 26. Juni.)

Diese Abhandlung war schon fertig geschrieben, als ich das zehnte Heft dieser Berichte erhielt, welches eine Abhandlung des Hrn. Nietzki: »Beiträge zur Constitution der Safranine« enthält — Ohne meinen ursprünglichen Text zu ändern, will ich vorher Hrn. Nietzki kurz antworten.

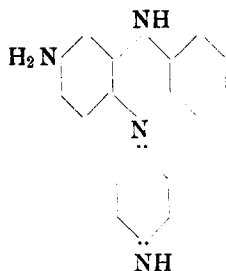
Nietzki behauptet, die asymmetrische (d. h. die Witt'sche) Formel des Safranins wäre die richtige, und meine Safranin- bzw. Safranolsynthesen hätten keinen Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Safraninformel geliefert. So sagt Nietzki¹⁾:

»Jaubert hat gefunden, dass sich die Metamido- bzw. Hydroxylderivate des Diphenylamins mit Paradiaminen zu Körpern der Safraninreihe zusammen oxydiren lassen, und zieht daraus den Schluss, dass diesen Farbstoffen die symmetrische Constitution zukommt. Herr Jaubert befindet sich hier in einem Irrthum, denn die Synthese aus den metasubstituirten Diphenylaminen ist ebensowenig wie die Bildung der Körper aus dem *p*-Diamidodiphenylamin oder bei dem Zusammenoxydiren von Paradiaminen mit Monaminen im Stande für die eine oder andere Formel einen Beweis zu liefern. Wenn wir den einfachsten Fall dieser Art, die gemeinschaftliche Oxydation des bis jetzt noch nicht bekannten *m*-Amidodiphenylamins mit Paraphenylendiamin zu Phenosafranin ins Auge fassen... u. s. w.«.

So zeigt Nietzki, dass in diesem Falle die Bildung des Safranins durch zwei Formulirungen ihre Erklärung findet:



Bildung nach Jaubert.



Bildung nach Nietzki.

Nietzki hat recht, in diesem Falle könnte sich ein unsymmetrisches Safranin bilden²⁾.

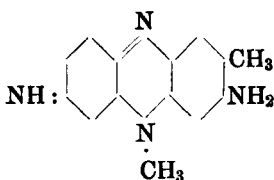
¹⁾ Diese Berichte 28, 1354.

²⁾ Obwohl das Eingreifen des Indaminstickstoffes in den freien Benzolkern etwas Gezwungenes in sich hat.

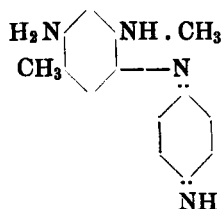
Nietzki sagt weiter, auf S. 1355: »Wenn wir für die beiden möglichen Auffassungen die obigen Beispiele beibehalten, so unterscheiden sich die hier stattfindenden Prozesse dadurch, dass im ersten Falle (Farbstoffbildung nach Jaubert) der Diphenylaminstickstoff in den Paradiaminrest, im zweiten (Farbstoffbildung nach Nietzki) der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreift«.

Vor Allem hat Nietzki garnicht, wie er glaubt, den einfachsten Fall einer Safraninbildung betrachtet. Nietzki hat noch den unrichtigen Begriff, das einfachste Safranin sei unbedingt ein Derivat des Phenylphenazins, d. h. ein Körper $C_{18}-N_4$. Dieses ist aber nicht der Fall. Ich werde gleich zeigen, dass das einfachste Safranin der Reihe $C_{13}-N_4$ angehört, d. h. ein Derivat des am Azinstickstoff methylylirten Phenazins bildet. Ausserdem hat mich Hr. Nietzki unvollständig citirt. Ich habe niemals behauptet, dass nur Metamido- bzw. Hydroxylderivate des Diphenylamins im Stande sind Safranine zu bilden. Im Gegentheil, in meiner ersten Abhandlung¹⁾ schon, sage ich ausdrücklich, dass: »Alle monoalkyl- bzw. phenylsubstituirten *m*-Amidophenole (selbstverständlich auch *m*-Diamine) der Safraninbildung fähig sind«. Hätte Nietzki wirklich den einfachsten Fall einer Safraninbildung angeführt, so hätte er seinen unrichtigen Schluss nicht ziehen können.

Nach der Formulirung von Nietzki bezüglich der Entstehung von Safraninen aus monosubstituirten *m*-Diaminen und *p*-Diaminen soll der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreifen. Ist also der freie Benzolkern nicht vorhanden, so ist selbstverständlich die Farbstoffbildung unmöglich. Ich werde gerade den Fall anführen, wo der freie Benzolkern nicht vorhanden ist und die Safraninbildung doch spielend leicht verläuft. Das Monomethyl-*m*-toluylendiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 (NH \cdot CH_3) 1:2:4$ enthält keinen freien Benzolkern und liefert doch bei dem Zusammenoxydiren mit *p*-Phenylendiamin ein sehr schönes Safranin. Der Verlauf dieser Reaction wird durch die folgenden Formeln erläutert:



Bildung nach Jaubert.



Bildung nach Nietzki.

Also nach der Formulirung von Nietzki lässt sich in diesem Falle die Farbstoffbildung nicht erklären; das ist der beste Beweis für die Unrichtigkeit seiner Formulirung.

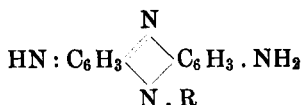
¹⁾ Diese Berichte 28, 270.

Wären ausserdem die Ansichten Nietzki's die richtigen, so wären selbstverständlich die für die Mauveine, Indazin¹⁾ und Anilidoindulin von O. Fischer und Hepp vorgeschlagenen Formeln unbrauchbar.

Ich halte also noch immer die symmetrische Formel des Safranins für bewiesen.

Ich beabsichtige eine Zusammenstellung meiner Safraninarbeiten am andern Orte zu veröffentlichen und werde dort die von Hrn. Nietzki gewünschten beweisenden Analysen mittheilen, deshalb bitte ich meine Herren Fachgenossen, mir dieses Arbeitsfeld noch für einige Zeit zu überlassen.

In meiner ersten Mittheilung über Safraninfarbstoffe schon habe ich die Absicht geäußert, das verschiedene Verhalten der Safranine im Vergleich zu den Eurhodinen zu beleuchten und den starken Basencharakter der Safranine aufzuklären. In einer zweiten Mittheilung habe ich versucht, diese Thatsachen aufzuklären, ohne die Hypothese einer Chlorphenylammoniumgruppe zu benutzen, und habe gezeigt, dass die folgende Safraninformel:



den Thatsachen am besten entspricht. — Heute bringe ich neue Beweise für die Richtigkeit dieser Formel bei.

I.

Die Hypothese der Existenz einer Chlorphenylammoniumgruppe im Safraninmolekül wurde durch zwei Thatsachen bedingt:

1. Durch die starke Basicität des Farbstoffes.
2. Durch die Gegenwart von Wasser in der Safraninbase.

Die starke Basicität des Safranins beruht auf folgenden Thatsachen:

1. Die Farbstoffbase wird durch Zugabe von Natronlauge zu der Lösung des salzsauren Safranins nicht (oder zum kleinsten Theil) gefällt, im Gegensatz zu dem Verhalten der Eurhodinfarbstoffe.

2. Das Diacetylsafranin sowohl als auch das Acetylsafranin zeigen basische Eigenschaften, d. h. vereinigen sich mit Säuren.

Beide Thatsachen lassen sich ohne die Annahme einer Chlorphenylammoniumgruppe sehr gut erklären.

Dass die Base durch starke Alkalien nicht gefällt wird, kommt einfach von ihrer grossen Löslichkeit sowohl in Wasser wie in alkalischen Lösungen her. — Die wichtigste Stütze für die Annahme der

¹⁾ Es sind wohl die Indazine, welche Hr. Nietzki mit dem Namen »Indazole« bezeichnet.

starken Basicität der Safraninabkömmlinge ist aber die Löslichkeit des Diacetylsafranins und noch mehr des Diacetylsafranols in Mineralsäuren. — Analoge Fälle aber kennen wir schon und gerade bei Substanzen, welche eine »chinoide Bindung« enthalten, so z. B. die von Nietzki studirten Fluoresceinderivate¹⁾, welche keine basischen Eigenschaften besitzen und doch mit Säuren Verbindungen eingehen. So sagt Nietzki:

»Der Versuch hat nun gezeigt, dass sich auch die unzweifelhaft chinoïden Fluoresceinderivate, die beiden Monoäther und der gefärbte Diäther leicht mit Säuren vereinigen Salzsäure Verbindungen bilden übrigens auch das Aurin, Hämateïn und Brasileïn, so wie verschiedene andere Farbstoffe von chinonähnlichen Eigenschaften«.

Diese Thatsache ist also eine weitere Stütze für die Richtigkeit der neuen Safraninformel.

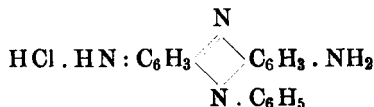
Was die Stärke der Safraninbase betrifft, so war mein Freund, Hr. Dr. Miolati, so liebenswürdig, das Elektricitätsleitungsvermögen des salzsauren Phenosafranins zu messen. — Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. — Ueber die Stärke der Base und die Annahme einer chinoïden Bindung theilt mir Hr. Dr. Miolati Folgendes mit:

»Die Bestimmung der molecularen elektrischen Leitfähigkeit des Phenosafranins gab bei 25° folgende Werthe:

ν bedeutet die Zahl der Liter Wasser, worin das Moleculargewicht gelöst wird; μ die Leitfähigkeit.

$\nu = 128$	256	512	1024.
$\mu = 79.41$	81.69	82.61	83.13.

Das Phenosafranin ist also das Chlorhydrat einer starken Base, da es in wässriger Lösung normal dissociirt wird. Die erhaltenen Zahlen sind diejenigen, welche man für ein salzsaures Salz folgender Formel erhalten sollte:



Betreffs der Basicität reiht sich das Phenosafranin an das *p*-Fuchsin, das Methylenblau und das Acridingelb an. Die letztgenannten Farbstoffe haben, ebenfalls bei 25° gemessen, folgende Leitfähigkeiten gezeigt.

p-Fuchsin:

$\nu = 128$	256	512	1024.
$\mu = 84.24$	87.29	91.28	93.27.

¹⁾ Diese Berichte 28, 56.

Methylenblau:

ν = 128	256	512	1024.
μ = 88.97	93.56	95.76	96.60.

Acridingelb:

ν = 1024
μ = 86.45.

Dieses analoge Verhalten der vier Farbstoffe scheint für eine ähnliche Stellung des Chloratoms in dem Molekül zu sprechen. Jedenfalls ist das Verhalten der Chlorhydrate dieser Farbbasen ganz verschieden von demjenigen der gewöhnlichen aromatischen Amine und man wird unwillkürlich zu der Annahme gedrängt, sie als Chlorhydrate¹⁾ von Ammoniumbasen zu betrachten.

Wassergehalt der Safraninbase. Was das Vorhandensein von Wasser in der Safraninbase betrifft, so werde ich gleich zeigen, dass diese Annahme wohl als Irrthum zu betrachten ist. — Vergleicht man namentlich die Bildungsart des Phenosafranins, aus Chinondichlorimid und Monophenyl-*m*-phenylendiamin, mit derjenigen des einfachsten Indazins (Anilidoindulin von R. Wolf) aus Nitrosoanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin, so sieht man, dass dieses Indazin einfach ein monophenylirtes Phenosafranin darstellt. — Fischer und Hepp²⁾ haben diese Verwandtschaft schon vermuthet, so sagen diese Forscher gelegentlich eines Vergleiches der Rosinduline mit den Safraninen:

»Noch grösser ist die Uebereinstimmung der Indazine mit den Safraninen, nur der Umstand, dass die Basen der Indazine sauerstofffreie Azine sind, rechtfertigt es, dieselben den Indulinen zuzuzählen«.

Enthält also die Base des phenylirten Safranins kein Wasser, so darf man wohl annehmen, dass die Muttersubstanz des Farbstoffes, das Phenosafranin, kein Wasser enthält. — Die Annahme des Vorhandenseins von Wasser in der Safraninbase beruht auf von R. Nietzki mitgetheilten analytischen Daten. — Nietzki und Otto³⁾ haben die Safraninbase durch Versetzen einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Phenosafranins mit der berechneten Menge Barythydrat dargestellt und diese Base analysirt. — Vor Allem stimmen die angeführten Analysen nicht überein, sämmtliche Analysen des bei 100⁰ getrockneten Products gaben einen zu niedrigen Stickstoffgehalt. — Die gefundene Wassermenge ist auch sehr schwankend, schon beim blossen Erhitzen der Base auf 150⁰ verliert dieselbe $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, und beim wiederholten Krystallisiren aus heissem Wasser

¹⁾ Selbstverständlich heisst in diesem Falle »Ammoniumbase« keineswegs eine Chlorphenylammoniumgruppe, sondern eine »chinoide Ammoniumbase« wie diejenige des Methylenblaus, des *p*-Fuchsin oder des Acridingelbs.

²⁾ Ann. d. Chem. 262, 258.

³⁾ Diese Berichte 21, 1593.

verliert sie merkwürdigerweise ihren ganzen Wassergehalt. — Dieser Wassergehalt der Safraninbase ist also wohl als Feuchtigkeit (das salzsaure Phenosafranin wird erst bei 150° analysentrocken) oder als Krystallisationswasser zu betrachten.

Da die Safraninbase mit grosser Leichtigkeit die Kohlensäure der Luft absorbiert, so kann der Wassergehalt auch davon herrühren.

Das dem Safranin nahe verwandte Safranol ist auch wasserfrei. — Nietzki und Otto, welche diese Substanz studirt haben, haben grosse Mühe gehabt, diese Thatsache mit der anscheinenden Gegenwart von Wasser in der Safraninbase in Uebereinstimmung zu bringen. So sagen diese Forscher¹⁾:

»Es lässt sich dieses mit der Annahme der Phenyl-Ammoniumgruppe nur in Einklang bringen, wenn man eine Anhydrisirung 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 nicht der Fall zu sein scheint«.

Also, sowohl das Safranol wie das Acetylsafranol enthalten kein Wasser und der Analogie mit der Entstehungsart der Indazine wegen ist es wohl anzunehmen, dass die chemisch reine Safraninbase vollständig wasserfrei ist.

II.

In Betreff der »chinoïden Bindung« im Safraninmolekül möchte ich noch Einiges bemerken:

Nach der alten, wie nach der neuen Formel des Safranins ist die Bildung eines Diacetylsafranins erklärlich. Beim Safranol liegt die Sache anders, nach der alten Witt'schen Formel ist die Bildung eines Diacetylsafranols möglich, nach der neuen nicht, wohl aber diejenige eines Monoacetylderivates. — Ausserdem sollte ein Diacetylsafranol ungefärbt sein (Aufheben der chinoïden Bindung, Diacetylderivat des Leukosafranols!)

Nietzki und Otto, welche das Safranol studirt haben, haben anscheinend ein roth gefärbtes Diacetylsafranol dargestellt. Dessen sind die genannten Forscher aber nicht sicher, denn es heisst²⁾:

»Die Anwesenheit von zwei Acetylgruppen (da die Analysen nicht gut stimmen) geht jedoch ziemlich sicher aus der Alkalionlöslichkeit der Substanz hervor.

Wie ich schon mitgetheilt habe, bildet das Safranol, sogar in Gegenwart eines Alkaliüberschusses, nur ein einsäuriges Salz. Dieses Verhalten liess schon vermuthen, dass beim Acetyliren des Safranols nur ein Monoderivat zu erhalten wäre. Davon habe ich mich experimentell überzeugt. Durch Erhitzen des Safranolnatriums mit

¹⁾ Nietzki u. Otto, loc. cit.

²⁾ Nietzki u. Otto, loc. cit.

Acetylchlorid oder Halogenalkyl bildet sich nur ein gefärbtes und alkaliumlösliches Monoacetyl bzw. Monoalkylderivat. Diese Unlöslichkeit in Alkalien lässt sich mit der Annahme einer Chinongruppe gut erklären.

Noch einen Punkt möchte ich erwähnen betreffend die Diazotirbarkeit des Safranins.

Es ist mir, wie schon gesagt, niemals möglich gewesen, eine Tetrazoverbindung des Safranins zu erhalten, diazotirt man das Phenosafranin in stark saurer Lösung, so verlangt ein Molekül Farbstoff ziemlich genau ein Molekül Nitrit:

5 g salzsaures Phenosafranin wurden in einem Liter Wasser gelöst und je 200 ccm mit $\frac{1}{10}$ Normalnitrit titirt. Die fünf Versuche gaben im Durchschnitt:

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_4Cl$.

Gefunden	{ 31.00 ccm Natriumnitrit.
	{ 30.68 ccm

Diese Thatsache beweist noch, dass die Safraninsalze eine diazotirbare Amidogruppe und eine nicht diazotirbare Imidogruppe enthalten.

III.

Es sei mir noch gestattet, auf die Identität der Mauveïne mit den Safraninen hinzuweisen und die Verwandtschaft der Safranine mit den Indulinen kurz zu besprechen.

Aus dem Vorhergehenden sehen wir, dass die Safranine und Mauveïne der Bildungsart und Eigenschaften wegen einer und derselben Farbstoffklasse angehören. Was sind aber die Induline, insbesondere die Benzolinduline, zum Beispiel das sogenannte einfachste Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ von O. Fischer und Hepp? Dieser Farbstoff sollte mit dem Safranid identisch sein; dieses ist aber nicht der Fall, im Gegentheil, das Rosindulin und der Indulinscharlach stehen in näherer Beziehung zum Safranid, wie das Safranid zum Indulin $C_{18}H_{13}N_3$. — Das Safranid besitzt aber sicher die Constitution $C_{18}H_{13}N_3$, also muss das sogenannte einfachste Indulin eine andere Constitution haben, vielleicht eine verdoppelte Formel. Jedenfalls ist bis jetzt die Formel dieses Indulins nicht sicher festgestellt. O. Fischer und Hepp¹⁾ selbst sagen:

»Es ist uns bisher nicht geglückt, die Moleculargrösse dieses Indulins ($C_{18}H_{13}N_3$) sicher festzustellen.«

Ueberhaupt hatten Fischer und Hepp²⁾ für das Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ andere Eigenschaften erwartet; so sagen diese Forscher:

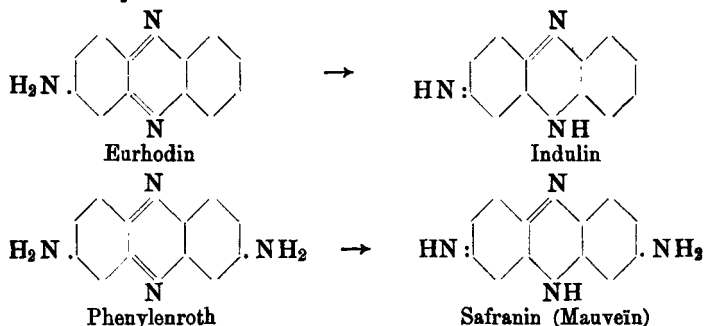
»Das einfachste Indulin wird wahrscheinlich roth gefärbt sein.«

Das ist beim Safranid der Fall, nicht aber beim Indulin $C_{18}H_{13}N_3$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 306.

²⁾ Ann. d. Chem. 256, 233.

Die Analogie zwischen Safraninen und Mauveïnen, wie diejenige zwischen Rosindulinen und Safraniden stimmen durchaus überein, und es erscheint als sehr wahrscheinlich, dass das einfachste Indulin und das einfachste Safranin eine tautomere Form des einfachsten Eurhodins und Phenylenroths darstellen.



Vorläufig wird es wahrscheinlich nicht möglich sein, diese einfachsten Glieder der Safranin- oder Indulinreihe darzustellen, denn sobald der Wasserstoff des Azinstickstoffs unbesetzt ist, wird sich die *p*-Chinonform (Indulin oder Safranin) in die *o*-Chinonform (Eurhodin und Phenylenroth) umlagern.

Ich bin mit der Darstellung dieser einfachsten Induline und Safranine beschäftigt und hoffe, vor dem Schlusse des Sommersemesters weiteres darüber mittheilen zu können.

Università di Roma. R. Istituto Chimico. Juni 1895.

328. F. Emich: Bemerkung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In der interessanten Abhandlung über die Darstellung und Eigenschaften des Titans — *Compt. rend.* 1895, 120, p. 290 — führt Hr. Moissan an, dass sich pulverförmiges Titan, im Stickstoffstrome erhitzt, unter Temperaturerhöhung in das Nitrür verwandle und bemerkt hierzu (S. 293), dass dies der erste Fall einer Verbrennung eines Elementes im Stickstoff sei: »C'est le premier exemple bien net d'une combustion d'un corps simple dans l'azote.« Diese Angabe ist insofern nicht ganz zutreffend, als Hr. Dr. O. Prelinger vor etwa ein- und einhalb Jahren im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, dass das metallische Mangan beim Erhitzen im Stickstoffstrome unter Erglühen ein Nitrür bildet. Näheres darüber enthält die Abhandlung: »Ueber Stickstoffverbindungen des Mangans«, Monatshefte für Chemie 1894 (XV. Bd.), p. 391.

Graz, chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Juni 1895.