

ÜBER ANILINFARBEN.

FESTVORTRAG

GEHALTEN BEI DER HAUPTVERSAMMLUNG DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER ZU NÜRNBERG

AM 7. JUNI 1905

Von ADOLF von BAEYER.

Hochzuverehrende Festversammlung!

Als der Vorstand des Vereins Deutscher Chemiker mich vor einiger Zeit aufforderte, bei der diesjährigen Hauptversammlung den Festvortrag zu halten, sagte ich mit Vergnügen zu, weil meine Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe zwar noch nicht zum Abschluß gediehen, aber doch so weit vorgeschritten waren, um einen Überblick über das neu erschlossene Gebiet zu gestatten. Ich tat dies umso lieber, als von der Chemical Society zu London schon Anfang dieses Jahres die Anregung zu einer internationalen Jubiläumsfeier der Teerfarbenindustrie ausgegangen ist, um den Gründer derselben, William Henry Perkin, den gebührenden Dank für die vor 50 Jahren gemachte Entdeckung des ersten zu industrieller Bedeutung gelangten Anilinfarbstoffes abzustatten.

Mein Vortrag kann demnach als eine Gabe betrachtet werden, welche der Verein dem Jubilar zu seinem Feste darbringt. Sie ist zwar nur eine bescheidene und beschränkt sich im wesentlichen auf eine Vervollständigung des experimentellen Materials für die Diskussion des Zusammenhangs zwischen Färbung und chemischer Konstitution, sie wird ihm aber, wie ich hoffe, gerade wegen ihrer Eigenart besondere Freude bereiten. Deutlich der Gründer der Anilinfarbenindustrie hat sich in seinem späteren Leben keineswegs damit beschäftigt, immer neue Farbstoffe aufzufinden, sondern hat sich der mühsamen Aufgabe unterzogen, durch das Studium der magnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes einen Einblick in den Bau des chemischen Moleküls zu gewinnen. Sein Landsmann Hartley ist diesem Beispiel gefolgt und hat in ähnlicher Weise die Absorption des ultravioletten Lichtes bei einer Unzahl chemischer Verbindungen gemessen.

Wenn ich Ihnen daher jetzt eine Reihe von Untersuchungen vorlege, welche, an dem Material der Anilinfarben ausgeführt, ihre Erklärung erst in den Arbeiten Hartleys finden, so werden Sie darin gewissermaßen ein Abbild der wissenschaftlichen Entwicklung von William Henry Perkin erblicken.

Die erste Theorie des Zusammenhangs zwischen Farbe und chemischer Konstitution verdankt man Karl Graebe. Dieser hatte Mitte der sechziger Jahre in meinem Laboratorium in Berlin eine Untersuchung über das Chinon angestellt, und war durch den Farbenreichtum in dieser Gruppe zu der Überzeugung gelangt, daß die meisten Farbstoffe Abkömmlinge des Chinons sind. So wurde er zur Untersuchung des Krappfarbstoffes geführt, die er mit Liebermann gemeinsam ausführte. Eine Frucht dieser Arbeit war die im Jahre 1868 von beiden veröffentlichte Abhandlung: „Über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen“, in der die noch heute geltende chinoide Theorie der Farbstoffe aufgestellt wurde. Witt führte diese Gedanken in seiner 8 Jahre später erschienenen Abhandlung: „Zur Kenntnis des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen“, noch weiter aus und stellte den Satz auf, daß neben der farbgebenden Gruppe — dem Chromophor — zur Bildung eines Farbstoffes auch noch eine salzbildende Gruppe — das Auxochrom — erforderlich sei. Die Ansichten von Graebe, Liebermann und Witt werden heute noch von den meisten Chemikern geteilt, und namentlich hat der ursprüngliche Gedanke von Graebe, daß die Chinongruppe in den

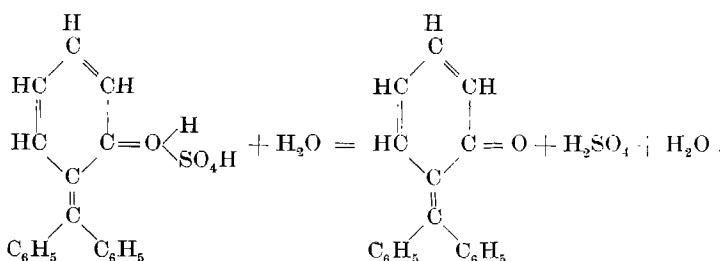
meisten Farbstoffen das farberzeugende Prinzip sei, unter dem Namen der chinoiden Theorie der Farbstoffe immer mehr Anhänger gefunden. Als Emil und Otto Fischer in ihrer epochenmachenden Arbeit über das Rosanilin gezeigt hatten, daß das Fuchsin als ein chinoides Derivat des Triphenylmethans anzusehen ist, und es Nietzki in seiner „Chemie der organischen Farbstoffe“ gelang, die Färbung einer großen Anzahl von Farbstoffen auf das Vorhandensein einer chinoiden Gruppe zurückzuführen, waren alle Chemiker so sehr von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugt, daß der Versuch von Rosenthal, die Farbe der Anilinfarbstoffe auf andere Weise zu erklären, fast als ein Verstoß gegen ein allgemein gültiges Naturgesetz aufgefaßt wurde.

So lagen die Sachen, als ich im Jahre 1902 anfing, mich mit dieser Frage zu beschäftigen. Meine Aufmerksamkeit wurde auf die gelbe Farbe gelenkt, mit der sich Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure löst, und die Kehrmann einer chinoiden Umlagerung zuschrieb. Da diese Auffassung mir sehr unwahrscheinlich vorkam, prüfte ich die Richtigkeit zuerst im Verein mit Villiger bei den Anisylcarbinolen und später bei den in der Parastellung durch Chlor oder Jod substituierten Triphenylcarbinolen, und gelangte zu dem Resultat, daß die intensiv gefärbten Sulfate keinesfalls eine chinoiden Struktur besitzen können. Bei den Anilinfarbstoffen ließ ich es dagegen dahingestellt sein, ob sie die gewöhnlich angenommene Formel besitzen oder eine den Rosenthalschen Ansichten entsprechend.

Meine Ausführungen fanden indessen bei vielen Anhängern der chinoiden Theorie keinen Beifall. Man gab zwar Kehrmanns Formel für das Sulfat des Triphenylcarbinols auf, suchte aber durch die Annahme der Vierwertigkeit des Sauerstoffs und der Dreiwertigkeit des Halogens in diesen Verbindungen die chinoide Formel der von mir dargestellten Salze zu retten. Ein chinoider Kritiker meiner Arbeiten hat gesagt, ich hätte wider Willen die Dreiwertigkeit des Chlors und die Chloroniumverbindungen entdeckt, er vergaß dabei, an das Sulfat des Triphenylcarbinols zu denken, weil er sonst Kehrmann ein noch größeres Verdienst, die Entdeckung des dreiwertigen Wasserstoffs und der Hydroxiumverbindungen hätte zuschreiben müssen.

Die Säuresalze des Triphenylcarbinols.

Um diesem Streit ein Ende zu machen, habe ich nun in der letzten Zeit, teils mit Unterstützung meines Assistenten Dr. Hallensleben, teils mit jüngeren Fachgenossen, die den Anisylcarbinolen entsprechenden Phenolverbindungen der Ortho- und Metareihe, welche noch unbekannt waren, dargestellt. Es zeigte sich, daß alle diese Verbindungen mit starken Säuren eine intensive Färbung geben, welche der der entsprechenden Anisylverbindungen gleich ist. Wenn diese Erscheinung (Versuch I: o-Trianisylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure. mono-o-Oxytriphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure) auf der Bildung einer durch die Vierwertigkeit des Sauerstoffs bedingten Chinongruppe beruhen würde, so müßte bei der Hydrolyse dieser Salze das entsprechende Chinon wenigstens vorübergehend in die Erscheinung treten, wie die folgende Formel zeigt:



Dies ist nun aber durchaus nicht der Fall, wie Sie sich durch die folgenden Versuche überzeugen können. Nur bei denjenigen Phenolderivaten, welche eine Hydroxylgruppe in der Parastellung enthalten, tritt eine Gelbfärbung ein, da diese Substanzen schon freiwillig in saurer Lösung eine Chinonbildung zeigen, die anderen geben beim Eingießen der schwefelsauren Lösungen in Wasser eine vollständig farblose Lösung, ohne durch irgend eine Gelb- oder Orangefärbung die Bildung einer chinoiden Gruppe anzudeuten (Versuch II: Die beiden vorher dargestellten Lösungen in Wasser gießen. Benzaurin in Eisessig-Schwefelsäure in Wasser gießen). So ist also endgültig bewiesen, daß die Färbung der Säure-

verbindungen des Triphenylcarbinols, seiner Sauerstoff- und seiner Halogenderivate, nicht auf einer Chinonbildung zu beruhen braucht.

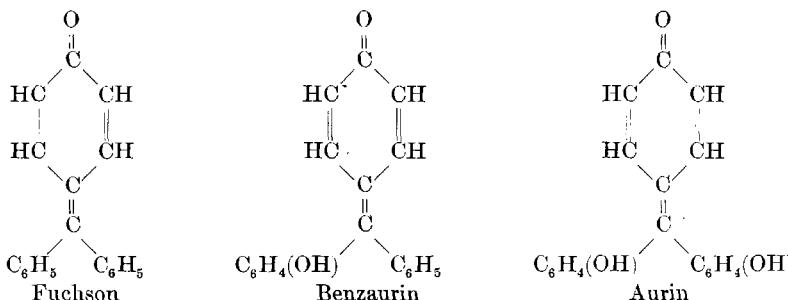
Über den Grund der Färbung dieser Verbindungen habe ich schon vor 4 Jahren in der ersten Abhandlung: „Über Dibenzalaceton und Triphenylmethan“, eine Theorie aufgestellt, welche sich im wesentlichen als richtig gezeigt hat. Ich stellte den Satz auf, daß Triphenylcarbinol und seine Anisylderivate mit Säuren gefärbte Salze bilden, ohne daß durch Umformung eine sogenannte chromophore Gruppe gebildet wird, und nannte dies Halochromie. Den Grund dieser Färbung suchte ich in der Anhäufung von Benzolkernen im Triphenylcarbinol und stützte mich dabei auf das Verhalten eines der Sammlung entnommenen Präparates von Triphenylmethan, das sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure löste. Das Chromophor sollte nach meiner Ansicht der ganze Komplex sein, welcher die Fähigkeit, Farbe zu erzeugen, schon besitzt, und durch die Schwefelsäure nur dazu angeregt wird. Unglücklicherweise hatte ich zur Illustration meiner Theorie ein falsches Beispiel gewählt, da mir sofort von kompetenter Seite eingewandt wurde, daß reines Triphenylmethan sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure löst. Infolgedessen kam die ganze Theorie in Mißkredit und wurde nicht weiter beachtet.

Mittlerweile wurde ich mit den Untersuchungen von H a r t l e y über die Absorption des ultravioletten Lichtes durch organische Körper bekannt und schöpfe, namentlich aus seiner im dritten Bande des Handbuchs der Spektroskopie von K a y s e r erschienenen Abhandlung: „Über Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper“, welche jeder Farbenchemiker lesen sollte, die Überzeugung, daß meine Auffassung der Halochromie im großen und ganzen eine richtige gewesen ist. Nur in einem allerdings sehr wesentlichen Punkte habe ich mich geirrt, nämlich in bezug auf die Rolle, welche das Benzol selbst bei der Farbbildung spielt. Ich nahm, wie W i t t und wohl die meisten Chemiker es getan haben, an, daß das Benzol an der Farbbildung keinen aktiven Anteil nimmt, während eine auch nur oberflächliche Betrachtung der Gesamtheit gefärbter Verbindungen doch lehrt, daß gerade die Benzolverbindungen sich durch häufiges Auftreten von Farberscheinungen auszeichnen. Es ist das große Verdienst von H a r t l e y, daß er die zuerst von M i l l e r 1863 beobachtete Absorption des ultravioletten Lichtes durch Benzol genauer studiert und zum Ausgangspunkt einer physikalischen Theorie der Färbung organischer Verbindungen gemacht hat. Die aliphatischen Verbindungen absorbieren auch das ultraviolette Licht, aber ohne an einer bestimmten Stelle des Spektrums hervorragend stark zu wirken, das Benzol absorbiert nicht nur viel stärker, sondern zeigt auch in alkoholischer Lösung ein selektives Absorptionsvermögen, welches sich durch sechs verschiedene Banden im Spektrum äußert. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß, wie das Verhalten der Terpene und der fünfgliedrigen Ringe zeigt, das Benzol eine Ausnahmestellung einnimmt, indem es mit seinen stickstoffhaltigen Abkömmlingen, den Pyridinen, keiner anderen organischen Verbindung vergleichbar ist. Im Triphenylmethan ist diese Absorption noch viel stärker und dicht bis an die Grenze des sichtbaren Teils des Spektrums gerückt. Bedenkt man nun, daß die Beschwerung des Moleküls durch Einführung salzbildender Gruppen die sichtbare Färbung eines Stoffes von Gelb nach Blau und Violett verschiebt, indem die Schwingungen der Moleküle verlangsamt werden, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn auch die ultravioletten Schwingungen des Triphenylmethans durch die Einführung salzbildender Gruppen verlangsamt und in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt werden. In der Sprache W i t t s heißt dies, daß in der gelben Lösung des Triphenylcarbinols in Schwefelsäure das Triphenylmethyl, das Chromophor und die Sulfatgruppe das Auxochrom ist, und dies ist genau die Erklärung, welche ich vor 4 Jahren gegeben habe.

Die gefärbten Alkalosalze der Auringruppe.

Die phenolartigen Derivate des Triphenylcarbinols lösen sich ausnahmslos mit Farbe in Schwefelsäure und ebenso ausnahmslos farblos in Alkalien. Sie können aber durch Wasserabspaltung in Substanzen übergeführt werden, welche sich, mit Ausnahme des Fuchsons selbst, mit Farbe in Alkali lösen, vorausgesetzt, daß mindestens eine Hydroxylgruppe in der Parastellung steht. In der Ortho- und Metastellung findet keine derartige Wasserabspaltung statt, die Anhydride sind daher als parachinoide Formen zu betrachten, wofür auch ihre Orangefarbe spricht. Bekannt waren die drei Glieder der Parareihe, Aurin, Benzaurin und Fuchson (Versuch III: Fuchson vorzeigen, Benzaurin und Aurin in Alkali lösen). Neu hinzugekommen sind verschiedene Glieder der Ortho- und Metareihe. Dem

von Bistrzyck entdeckten Fuchson habe ich diesen Namen gegeben, weil man es als die Muttersubstanz der Anilinfarben betrachten kann.



Wie sich dasselbe optisch verhält, ist unbekannt. Man kann sich aber von den Färbungen der Salze der Oxyfuchsone leicht eine Vorstellung machen, wenn man sich an das Verhalten des Alizarins und der isomeren Dioxyanthrachinone erinnert. Wie die wässerigen Lösungen dieser Salze alle möglichen Färbungen zwischen Blau und Gelb zeigen, so sind die Lösungen der Oxyfuchsone auch, je nach der Stellung des Hydroxyls, im zweiten Benzolring verschieden — aber immer intensiv — gefärbt. p-Oxyfuchson (Benzaurin) löst sich, wie Sie aus dem folgenden Versuch sehen, in Natronlauge mit violetter, o-Oxyfuchson mit blau-roter und m-Oxyfuchson mit blutroter Farbe (Versuch IV: Die Farbe der alkalischen Lösung von Benzaurin vergleichen mit der Farbe der alkalischen Lösung von p-o- und p-m-Oxyfuchson).

Die Oxyfuchsone sind daher dem Alizarin vergleichbar. Sie unterscheiden sich von diesem und den zugehörigen Anthrachinonderivaten nur dadurch, daß die chinoide Gruppe mit der Phenolgruppe auf verschiedene Weise verknüpft ist.

Betrachtungen über den Einfluß anzustellen, die die Stellung des Hydroxyls im zweiten Benzol auf die Färbung ausübt, wäre verfrüht. Dagegen steht eine andere Erscheinung, die beim Lösen der Oxyfuchsone in Alkalien zu beobachten ist, mit den früher gemachten Erfahrungen in einem engen und bemerkenswerten Zusammenhang. Setzt man nämlich überschüssiges Alkali zu der alkalischen Lösung eines Oxyfuchsins hinzu, so verschwindet die Färbung mit verschiedener Schnelligkeit, langsam beim p-, schnell beim o- und m-Oxyfuchson. Die Entfärbung beruht auf einer Wasseraufnahme der chinoiden Gruppe und Rückbildung des Carbinols (Versuch V: Entfärbung der alkalischen Lösungen der 3 Oxyfuchsone durch überschüssiges Alkali). Umgekehrt ist auch die Rückbildung des chinoiden Körpers aus dem Carbinol eine sehr verschieden schnelle. Das p-Oxyfuchson wird aus der entfärbten alkalischen Lösung durch Essigsäure orange, als wieder zurückgebildetes Chinon gefällt, während o- und m-Oxyfuchson vollständig weiß als Carbinole ausgefällt werden und nur langsam die gelborange Farbe des Oxyfuchsins wieder annehmen (Versuch VI: Fällung der alkalischen Lösungen der 3 Oxyfuchsone mit Essigsäure).

Diese verschiedene Beständigkeit der Chinongruppe beruht offenbar darauf, daß das Hydroxyl in der p-Stellung das Zentralkohlenstoffatom basischer macht, als in den beiden anderen Stellungen. Ist dieses Atom basischer, so verliert es auch, wie die Basen der unorganischen Chemie, leichter das Hydroxyl, wodurch die Chinonbildung erleichtert wird.

Diese Basizität des Zentralkohlenstoffatoms hat mich schon vielfach beschäftigt. Sie gab den Schlüssel ab für die Erklärung der salzartigen Natur der Säureverbindungen des Triphenylcarbinols und ließ die Rosenssteinsche Erklärung der Natur der Rosanilinfarbstoffe als nicht unmöglich erscheinen. Denn der Haupteinwand, den man gegen diese Theorie erhoben hat, war die Berufung auf die esterartige Natur der Säureverbindungen eines Alkohols. Verhielt sich aber das Triphenylcarbinol Säuren gegenüber nicht wie ein Alkohol, sondern wie Kali oder Natron, so war dieser Einwand beseitigt. Ich suchte nun die Ähnlichkeit im Verhalten des Triphenylcarbinols mit dem der Alkalien durch die Anhäufung der Benzolringe zu erklären, Louis Henry hat aber vor kurzem den Beweis erbracht, daß dies eine allgemeine Eigenschaft tertiärer Alkohole ist, indem er zeigte, daß auch aliphatische Alkohole dieser Gruppe sich Säuren gegenüber wie Alkalien verhalten.

Sehr auffallend war mir bei dem Studium der Säureverbindungen der Anisylcarbinole der Einfluß, den die Stellung der Methoxylgruppen auf die Basizität des Zentralkohlenstoffatoms ausübt. Eine quantitative Untersuchung dieser Erscheinung führte zu der Aufstellung des Potenzengesetzes, welches ich als das wichtigste Resultat meiner Arbeiten

auf diesem Gebiete betrachte. Eine Folge dieses Potenzengesetzes ist nun auch das eben beschriebene Verhalten der alkalischen Lösungen der Oxyfuchsone. Die Beständigkeit der Chinongruppe liefert ein neues Mittel, die Veränderungen der Basizität des Kohlenstoffatoms quantitativ zu messen, was umso bemerkenswerter ist, da die Wissenschaft an solchen Methoden noch sehr arm ist, wenn die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nicht zum Ziele führen kann.

Die Anilinfarbstoffe.

Alles, was ich soeben über das Verhalten der Oxyfuchsone gesagt habe, gilt nun ebenso von den Anilinfarben, aber in sehr verstärktem Maße, wie nicht Wunder nehmen kann, wenn man die Eigenschaften des Wassers mit dem des Ammoniaks vergleicht. Auch bei den stickstoffhaltigen Abkömmlingen des Triphenylmethans geben nur diejenigen eine Färbung, die mindestens eine Aminogruppe in der Parastellung enthalten, aber es muß hier noch eine zweite Bedingung erfüllt sein, daß nämlich auch die zweite Aminogruppe in der Parastellung steht. Über den Grund dieser Verschiedenheit zwischen den Alkalosalzen der Aurin- und den Säuresalzen der Rosanilingruppe kann man bis jetzt nur Vermutungen hegen. Fest steht dagegen nur die chinoide Natur der Anilinfarbstoffe. Wäre die Rosenstiehlsche Formel richtig, so müßten alle Aminoverbindungen in jeder Stellung eine Färbung geben. Aber das gerade Gegenteil ist der Fall. Die o-Aminoverbindungen lösen sich in Säuren vollständig farblos und heben, in Kombination mit einer p-Aminogruppe, sogar die durch letztere bedingte Gelbfärbung auf (Versuch VII: Lösen von Tri-o-aminotriphenylcarbinol in verdünnter Salzsäure, desgl. mono-p- und o-p.).

Die o-Aminogruppe wirkt daher antiauxochrom. Die m-Aminogruppe dagegen verhält sich indifferent (Versuch VIII: m-m- und m-p-Diaminotriphenylcarbinol in verdünnter Salzsäure, p-p-(Malachitgrün) zum Vergleich).

Das Malachitgrün der Orthoreihe löst sich in Säuren also farblos, das der Metaparareihe mit oranger Farbe.

Wenn man gegen eine Vergleichung der Alkalosalze der Aurin- mit den Säuresalzen der Fuchsingruppe den Einwand erheben wollte, daß sie ganz verschiedenen Körperklassen angehören, so spricht das optische Verhalten nicht dafür. Denn die Färbungen der beiden Klassen in der Parareihe sind ganz übereinstimmend. Fuchson und Fuchsonimoniumchlorid sind orange gefärbt, die alkalische Lösung des Benzaurins und die saure des Döbnerischen Violetts sind nicht zu unterscheiden, auch gleicht die Farbe der alkalischen Aurinlösung der des Fuchsins fast vollständig. Aurin und Fuchsin sind daher nicht nur, wie Caro zuerst gefunden hat, die entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, ihre Struktur ist auch die nämliche, und die Aurin- und Fuchsinfarbe verdankt ihren Ursprung demselben Umstand (Versuch IX: Vergleichung der Farben von Fuchson (Fuchsonimoniumchlorid), Benzaurin (Döbner's Violet), Aurin (p-Fuchsin)).

Auch die Beständigkeit der chinoiden Gruppe ist in beiden Klassen nahezu die gleiche. Fuchson und Fuchsonimoniumchlorid verwandeln sich in wässriger Lösung in das entsprechende Carbinol. p-Oxyfuchson (Benzaurin) und p-Aminofuchsonimoniumchlorid (Döbner's Violet) sind in der Chinonform schon recht beständig, Aurin und Fuchsin sind nur in der Chinonform bekannt.

Dieselben Überlegungen, welche wir vorhin bei der Besprechung der Festigkeit der chinoiden Gruppe in der Aurinreihe angestellt haben, finden daher auch hier ihren Platz. Die Basizität des Zentralkohlenstoffatoms, von der die Beständigkeit der chinoiden Gruppe abhängt, wächst auch bei den amidierten Abkömmlingen des Triphenylcarbinols in einer dem Potenzengesetz jedenfalls ähnlichen Weise. Dies wird wohl auch der Grund der auffallend großen Basizität des ganzen Fuchsinkomplexes sein, welche besonders von Hantzsch studiert worden ist. Indessen läßt sich darüber bis jetzt noch nichts bestimmtes sagen.

Zusammenfassung.

Obgleich die Anilinfarbstoffe von unzähligen Forschern bearbeitet worden sind, ist unsere Kenntnis der Triphenylmethanderivate doch eine sehr mangelhafte geblieben, weil die Aufmerksamkeit sich hauptsächlich den stark gefärbten Gliedern der Parareihe zugewandt hat. Diese Lücke habe ich durch die Darstellung der Verbindungen der Ortho- und Metareihe ausgefüllt, so daß jetzt eine eingehende Beschreibung der ganzen Gruppe der Oxy- und der Aminoderivate des Triphenylcarbinols ermöglicht ist.

Bei dem Studium dieser Verbindungen war ich in erster Linie bemüht, die Rolle, welche die chinoide Gruppe in den Farbstoffen spielt, durch eine strenge Unterscheidung zwischen chinoiden und nicht chinoiden Färbungen aufzuklären. Es wurden neue Beweise dafür beigebracht, daß die Säuresalze der Phenolderivate des Triphenylcarbinols nicht-chinoide Natur und wahre Abkömmlinge des Triphenylmethans sind. Da die Entstehung der Farbe durch bloße Salzbildung soviel Widersacher gefunden, habe ich mich auf den englischen Physiker Hartley berufen, der durch rein physikalische Betrachtungen zu demselben Resultat gekommen ist, wie ich. Um nun zu zeigen, wie groß die Übereinstimmung zwischen unseren Ansichten ist, will ich hier die Schlußbetrachtungen Hartleys aus seiner Abhandlung in Kaysers Handbuch wörtlich wiedergeben:

„Jedes Benzolderivat läßt sich in eine farbige Substanz umwandeln, wenn man es chemischen Veränderungen unterwirft, welche ein oder mehr Absorptionsbänder in das sichtbare Gebiet verschieben. Die Farbe dieser Verbindungen röhrt daher von der besonderen Schwingungsart des Benzolringes her. Aber die Schwingungen eines gewöhnlichen Benzolmoleküls äußern sich nicht innerhalb der gewöhnlichen Strahlung. Um sie dahin zu verlegen, müssen wir einen der zwei folgenden Prozesse anwenden: An Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Ringes werden farbengebende Gruppen wie OH, NH₂ (die Auxochrome Witts) substituiert, welche die Schwingungen des Benzols zu verlangsamen vermögen; oder die Kohlenstoffatome werden noch weiter kondensiert, indem man zwei oder mehr Benzolringe vereinigt. Die Wirkung der Kondensation läßt sich bei Triphenylmethan deutlich erkennen. Die Kondensation der drei Benzolkerne durch den Methanrest bewirkt eine bedeutende Steigerung der Intensität und Abnahme der Schwingungszahlen, so daß sie gerade an der Grenze des Sichtbaren liegen; außerdem werden die sechs Bänder, welche für Benzol charakteristisch sind, zu einem breiten Bande an der Grenze des Ultravioletts verschmolzen. Eine Vergleichung der Absorptionserscheinungen bei Benzol, Triphenylmethan und Fuchsin berechtigt zur Voraussage, daß es möglich sein muß, gefärbte Substanzen von der Struktur des Triphenylmethans zu bilden.“

Als Hartley diese im Jahre 1905 veröffentlichten Betrachtungen schrieb, hat er offenbar meine schon im Jahre 1902 erschienenen Arbeiten nicht gekannt. Er hätte sonst gesehen, daß seine Prophezeiung schon in Erfüllung gegangen, indem die Säuresalze der Anisylcarbinole nichts anderes als seine gefärbten Verbindungen von der Struktur des Triphenylmethans sind.

Es geht hieraus hervor, daß die Bedeutung der chinoiden Gruppe in den Anilinfarbstoffen nicht die ist, die man ihr heute zuschreibt. Die chinoide Gruppe ist nicht die spezifische Ursache der Färbung, sie ist nur deshalb für die Bildung brauchbarer Farbstoffe unumgänglich, weil sie schwächerer Auxochrome (Bildung von Alkalosalzen, von Ammoniumsalzen) bedarf, um intensive Färbungen zu erzeugen. Dadurch werden die chinoiden Farbstoffe wasserlöslich, ohne ihre Färbung einzubüßen, während die gefärbten Abkömmlinge des unveränderten Triphenylmethans — die man zweckmäßig benzoide Farbstoffe nennen könnte — von Wasser sofort hydrolysiert werden und keiner Anwendung fähig sind. Das, was die Farbstoffe brauchbar macht, ist daher die Beständigkeit der chinoiden Gruppe, und diese röhrt wieder her von der Basizität des Zentralkohlenstoffatoms. Wir kommen in dieser Weise zu unserem Ausgangspunkt zurück. Der Schlüssel zum Verständnis der Natur der Anilinfarben liegt in den basischen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms. Die Anilinfarben, welche unser Auge erfreuen, haben so für die Wissenschaft eine tiefere Bedeutung gewonnen. Ihre Strahlen sind die Fackel, welche den Weg des Forschers auf dem dunkeln Gebiete der Vorgänge im Innern des Moleküls erhellt. Und der Mann, welcher diese Fackel entzündet hat, ist William Henry Perkin.