

delten 79 Nachahmungen Baumannscher Farbtöne im Licht der Vericolampe erhielt ich 42 Fünfer, 14 Vierer, 11 Dreier, 8 Zweier und 4 Einser. Wenn man also die bei den drei Lichtquellen erhaltenen Resultate vergleicht:

	Fünfer	Vierer	Dreier	Zweier	Einser
Tageslicht . . . . .	54	13	4	8	—
Vericolampe . . . . .	42	14	11	8	4
Wotanlampe . . . . .	20	24	11	11	13

So hat man je 67, 56 und 44 gute Resultate, man kann also die Vericolampe als eine wichtige Verbesserung ansprechen, die bei Beleuchtung von Gemälden und kunstgewerblichen Erzeugnissen beachtet zu werden verdient.

#### F. Zusammenfassung.

In der Einleitung habe ich die hauptsächlichsten Mängel und Schwierigkeiten geschildert, die einer allgemein brauchbaren Farbentonbenennung und -bemessung entgegenstehen, habe aber auch hervorgehoben, daß eine solche von vielen Seiten gewünscht und erstrebt wird.

Wenn meine Beurteilung der vorgeschlagenen Verfahren und Apparate manchen, hauptsächlich vielleicht deren Urheber, als zu streng erscheint, so bitte ich, dies meinem auf die Klärung der Fragen, auf Erreichung eines Fortschritts und auf Erzielung von Einheitlichkeit gerichteten Bestreben verzeihen zu wollen.

Eine für alle Fälle und Zwecke brauchbare Methode, das geht aus dem Vorgehenden klar hervor, ist heute nicht vorhanden und kann auch bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht vorhanden sein.

Aus meinen Schilderungen und Beispielen geht hervor, daß die mit Farben und Färbungen arbeitenden Industrien sich große Mühe geben, um die Schwierigkeiten zu überwinden, und daß sich viele Techniker eifrig mit den Farbenfragen beschäftigen, sowohl in den Farben- als in den Lichtindustrien.

Der Zweck meiner Arbeit ist, auch die wissenschaftlich arbeitenden Forscher auf diese Fragen aufmerksam zu machen. Ihre Hilfe ist notwendig, wenn es zu einem befriedigenden Ergebnis kommen soll. Die Wissenschaft mit ihrem internationalen Charakter wird leichter eine allgemeine Verständigung erzielen, wenn sie Vorschläge macht, als die lokalisierte Technik und Industrie oder ihre Mitarbeiter dies können.

Heute noch herrscht in den Farbenfragen große Verwirrung. Jeder Vorschlag zu einer Klärung und Vereinheitlichung muß daher zunächst auf ein Kompromiß hinauslaufen. So auch der meinige:

„Man nehme die Baumannsche Farbentontkarte und damit auch das Baumannsche Nomenklatorsystem als eine Grundlage an. Sie sind noch feinerer Ausbildung fähig, genügen aber doch in ihrer jetzigen Form schon für viele industrielle Zwecke und sind daher vielseitiger Einführung fähig und würdig.“

Die Vorteile sind: Billigkeit, bequeme Handhabung, große Anzahl der Farbtöne, offene Angabe der Rezeptur, vor allem aber die nach vielen Seiten hin (im Gegensatz z. B. von Ölfarbindruck und Lichtfarben) gehende Verwendbarkeit.

Ihre Nachteile sind: Optische Ungleichmäßigkeiten infolge der Verwendung von Handelsfarbstoffen, die meist nur für die Malerei und allenfalls noch für die Graphik in Betracht kommen; ferner die etwas komplizierte Nomenklatur<sup>15)</sup>.

Nach meinen Versuchen (Bestimmung von Nuancen, Nachahmung von Farbaufstrichen, Versuche mit der Drehscheibe) kann man mit den Baumannschen Farbtönen besser arbeiten als mit Lichtfarbenapparaten (Kallab, Arons) oder gar mit Öldruckfarben (Radde, Cor), weil die Öldrucke für das Auge nicht klar und eindeutig genug sind,

<sup>15)</sup> Baumann hat außer dieser Nomenklatur auch noch eine Nummer für jeden Farbton; die Anwendung der Nummern dürfte für den praktischen Gebrauch genügen.

und weil die Lichtfarben insbesondere durch die Sonderstellung des Gelbs zu sehr aus der Reihe gebracht werden (ebenso wie der Dreifarbindruck und die Farbenphotographie).

Ein Kompromiß ist mein Vorschlag auch deswegen, weil wir über Intensitätsfragen (wie ich ja mehrfach angeführt habe) so wenig Bestimmtes wissen. Ich empfehle daher, nach dem Rosenstiehlschen Vorschlag für Weiß beim Blanc fixe, für Schwarz beim Seidensamt zu bleiben, obgleich letzterer für Zumischungen viel empfindlicher ist als das Weiß. Beim Samtschwarz könnte man also wohl sagen, man habe den „Siedepunkt“ im Sinne Karl Mayers erreicht. Einen Anhalt für die Farben gibt uns das aber nicht. Hier ist die Frage der Intensität und Brillanz (wenn wir nicht zu den irreleitenden Lichtfarben greifen wollen (wie beim Weiß und Schwarz nur als Materialfrage zu behandeln und so ihrer Lösung näher zu bringen. Wir haben ja klare Farben genug, man denke nur an Ultramarin, Smalte, Schweinfurtergrün, Chromgelb, Zinnober, an die Lacke und Färbungen der Teerfarbstoffe; aber da sie nicht spektral einheitliche Farben reflektieren, können wir sie nur im Baumannschen Sinn verwenden. Auch wissen wir nicht, ob die Zukunft uns nicht noch viel reinere, brillantere Farben bringt.

Die mit Farben und Färbungen arbeitenden Industrien werden immer, wenn es sich um genaue Nachahmungen von Vorlagen handelt, mit einer Anzahl von Schwierigkeiten und Hindernissen zu rechnen haben (Beleuchtung, Oberflächenglanz, Übersichtsfarbe); wenn es sich aber darum handelt, einen Farbton auf verschiedenen Materialien zu treffen, wird die absolut matte, glanzlose Vorlage (Pigmentaufstrich) vor allen andern (Öldruck, Lichtfarbe) den Vorteil größter Sicherheit bieten. Sie muß daher auch die praktische Grundlage für die Benennung und Bemessung der Farbtöne werden.

Wenn ein Kompromiß annehmbar erscheinen soll, ist es notwendig, sich über die Gründe klar zu sein, warum man ihn macht. Deshalb habe ich im Vorstehenden versucht, die mir bekannten und zugänglichen Anschauungen, Theorien, Verfahren und Apparate über Farbentonbenennung und -bemessung zusammenzustellen und zu beurteilen und war bestrebt, die Punkte hervorzuheben, an denen einsetzend die wissenschaftliche Forschung weitere Förderung bringen könnte.

Ich schließe mit dem Wunsche, daß auch auf diesem Gebiet, wie auf so vielen anderen, Theorie und Praxis, Wissenschaft und Industrie in rege Zusammenarbeit eintreten möchten. Die Früchte werden nicht ausbleiben.

[A. 258.]

## Über „Selbstorientierung“ von Substituenten beim Eintritt in den Benzolring<sup>1)</sup>.

VON JULIUS OBERMILLER, Basel.

(Eingeg. 3./12. 1913.)

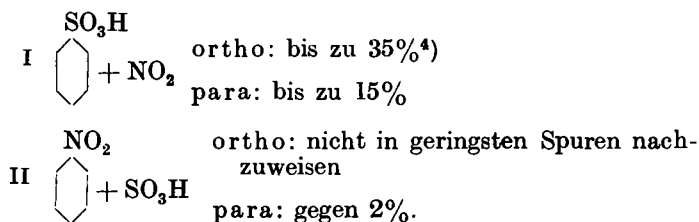
Nach den Angaben von Limpricht<sup>2)</sup> sollen bei der Nitrierung der Benzolsulfonsäure bekanntlich außer der das Hauptprodukt bildenden m-Nitrobenzolsulfonsäure zusammen noch etwa 10% o- und p-Säure entstehen und umgekehrt beim Sulfonieren des Nitrobenzols nur gegen 5% von den beiden letzteren Isomeren.

Diese Angaben, denen bis heute nicht widersprochen worden ist, schienen mir aus verschiedenen Gründen revisionsbedürftig zu sein, und bei genauerer Untersuchung konnte ich schließlich ganz andere Verhältnisse der ent-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in Basel am 29./11. 1913 vor der Chemischen Gesellschaft Basel-Freiburg-Mülhausen-Strasbourg.

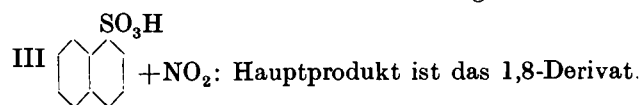
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 177, 60 (1875).

stehenden Isomeren feststellen<sup>3)</sup>. Abgesehen von der m-Säure erhielt ich in beiden Fällen:



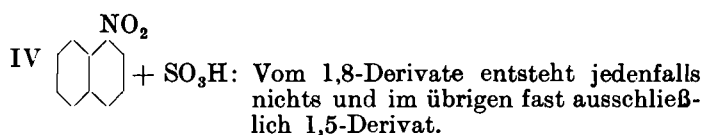
Daß die Limprichtschen Angaben solange unwidersprochen bleiben konnten, hängt wohl damit zusammen, daß die Sulfonsäuren speziell in rein wissenschaftlicher Hinsicht noch stets einer geradezu historisch gewordenen Unbeliebtheit sich zu erfreuen gehabt haben — abgesehen vielleicht von einer kurzen Periode ums Jahr 1870 herum, als die Alkalischemelze der Sulfonsäuren eine so ungeahnte technische Bedeutung erlangt hatte. Der Grund für die bedauerliche Vernachlässigung der Sulfonsäuren mag darin zum Teil zu suchen sein, daß sie einige recht unangenehme Eigenschaften besitzen, wodurch speziell auch ihre Identifizierung erschwert wird. So z. B. verkohlen sie bzw. ihre Salze in der Regel, noch ehe sie zum Schmelzen gelangen, so daß eine Schmelzpunktbestimmung dadurch illusorisch wird. Weiterhin sind sie — von den Aminosulfonsäuren abgesehen — in freiem Zustande ganz allgemein äußerst leicht in Wasser löslich, aus dem sie durch die üblichen organischen Lösungsmittel gewöhnlich nicht zu entfernen sind. Zu ihrer Abscheidung hat sich bis jetzt am besten die Krystallisation in Form geeigneter Salze erwiesen, was aber leider nur bei größeren Mengen von Material zu einem befriedigenden Ziele führt. Hierbei bediene ich mich nun — zum Ersatz der versagenden Schmelzpunktbestimmung — seit Jahren mit gutem Erfolge der Feststellung der „Löslichkeitszahl“ dieser Salze, d. h. der Bestimmung des spezifischen Gewichts ihrer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, wässrigen Lösung, was übrigens keineswegs mit p.inlicher Genauigkeit ausgeführt zu werden braucht. Liegt z. B. ein Gemenge von mehreren Salzen vor, so erhält man beim Umkrystallisieren eine Mutterlauge, deren spezifisches Gewicht stets erheblich größer ist als die Löslichkeitszahl eines der Komponenten, soweit wenigstens kein isomorphes Gemisch vorliegt, was ab und zu vorkommt. Bleibt andererseits beim Umkrystallisieren eines Salzes das spezifische Gewicht seiner Mutterlauge konstant, so darf das Salz mit großer Sicherheit als rein angesprochen werden, und eine Identifizierung hiernach scheint mir sogar zuverlässiger zu sein als eine solche durch Schmelzpunktbestimmung, nur sind dazu eben größere Mengen Material notwendig. Mit dieser Hilfe gelang mir bis jetzt jede Trennung von Sulfonsäuren, und auch die vorhin erwähnte Mengenbestimmung der unter den verschiedensten Bedingungen gebildeten isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren ließ sich so durch direkte Trennung ermöglichen.

Daß bei den Nitrobenzolsulfonsäuren nun auf dem Wege I — von der m-Säure abgesehen — stets eine so bevorzugte Bildung des o-Derivates gegenüber dem p-Derivate zu konstatieren war, während nach II überhaupt keine o-Säure und nur sehr wenig p-Säure zu erhalten war, dürfte von ganz besonderem Interesse sein, um so mehr als bereits beim Naphthalinringe eine gewisse Analogie hierfür bekannt war. Man hat jetzt nur zu beachten, daß bei diesem Doppelringe die m-Orientierung fehlt und ganz allgemein in eine Wegorientierung in die andere Ringhälfte sich umwandelt, was etwas andere Verhältnisse zur Folge hat:



<sup>3)</sup> Eine experimentelle Abhandlung hierüber erscheint gleichzeitig im J. prakt. Chem. Dort sind auch die genaueren Literaturangaben für verschiedene der hier erwähnten Tatsachen zu finden.

<sup>4)</sup> Ein auf dieser Beobachtung beruhendes Verfahren zur Herstellung von o-Sulfanilsäure habe ich kürzlich zum Patent angemeldet.

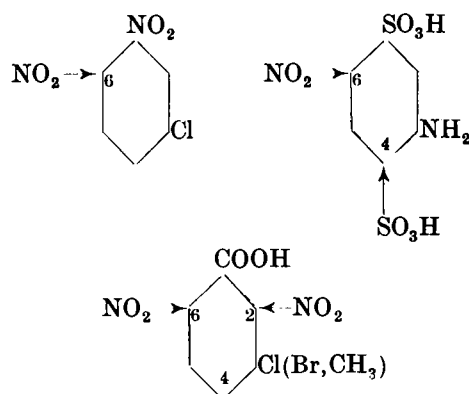


Es scheint mir hier eine in weniger präziser Form früher schon<sup>5)</sup> vermutete Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, wonach eine eintretende Nitrogruppe — vor allem einem sogenannten m-orientierenden Substituenten gegenüber — infolge einer Art „Selbstorientierung“<sup>6)</sup> das Bestreben zeigen würde, in möglichstste Nähe des schon vorhandenen Substituenten zu treten, d. h. in seine o-Stellung (I) bzw. bei mehrkernigen Systemen gegebenenfalls in die damit verwandte peri-Stellung (III).

Eine Sulfoxygruppe dagegen würde in solch benachbarte Stellungen jetzt umgekehrt nur weniger leicht eintreten und sie speziell einem m-orientierenden<sup>7)</sup> Substituenten gegenüber anscheinend überhaupt nicht besetzen (II und IV).

Mit einer solchen Annahme stehen jedenfalls die sämtlichen sowohl bei der Nitrierung wie auch bei der Sulfonierung von Nitrobenzol, Benzolsulfonsäure und Benzoesäure und dann weiter von α-Nitronaphthalin und Naphthalin-α-sulfonsäure gemachten Beobachtungen im besten Einklang. Bei der Nitrierung der Benzolderivate wurde hier durchweg als zweites Hauptprodukt das o-Derivat in beträchtlicher Menge erhalten, und bei derjenigen der Naphthalinderivate entstand schlechthin als Hauptprodukt das 1,8-Derivat. Bei der Sulfonierung aller dieser Verbindungen wurde dagegen niemals auch nur eine Spur des o- bzw. 1,8-Derivates erhalten, — soweit wenigstens keine besonders wirkenden Katalysatoren wie z. B. Quecksilbersalze zugesetzt worden waren, mit denen Dimroth geringe Mengen speziell von o-Sulfobenzoesäure erhielt.

Wird bei Nitrobenzol, Benzolsulfonsäure oder Benzoesäure sodann der m-orientierende Einfluß des Substituenten durch den in m-Stellung erfolgenden Hinzutritt eines o- und p-orientierenden Substituenten ausgeschaltet<sup>8)</sup>, wodurch ähnliche Verhältnisse wie beim Naphthalinring geschaffen werden, bei dem die m-Orientierung an sich schon fehlt,



so scheint eine Nitrogruppe auch hier jetzt zum mindesten

<sup>5)</sup> Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern S. 101 u. 126. (Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth.)

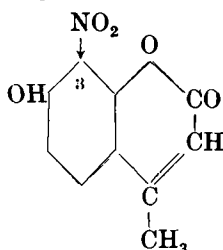
<sup>6)</sup> Außer einer solchen „Selbstorientierung“ ist bei der Platzanweisung aber natürlich auch noch der wohl immer ziemlich starke Einfluß der bereits vorhandenen Substituenten mitbestimmend, wozu u. a. noch der Einfluß der Reaktionsbedingungen käme.

<sup>7)</sup> Auch einem o- und p-orientierenden Substituenten gegenüber scheint übrigens die Selbstorientierung der beiden Gruppen in allerdings geringerem Maße zur Geltung zu gelangen, denn bei der Nitrierung entsteht in solchen Fällen wohl stets mehr o-Derivat als bei der Sulfonierung. So z. B. gelang es bei der Nitrierung des Toluols bekanntlich noch nie, die Bildung des technisch weniger geschätzten o-Derivates unter etwa 60% der Theorie herabzudrücken.

<sup>8)</sup> Mein Buch S. 17.

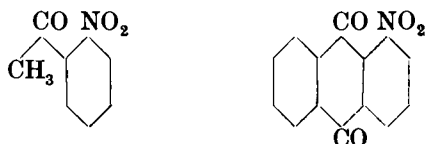
fast ausschließlich in o-Stellung zu dem vorhandenen m-orientierenden Substituenten zu treten. Aus m-Chlor-nitrobenzol und m-Sulfanilsäure, bzw. der Acetylverbindung im letzteren Falle, wurde so bis jetzt wohl nur das 6-Nitroderivat erhalten, während beim Sulfonieren speziell der m-Sulfanilsäure die Substitution ausschließlich in 4-Stellung erfolgte. In gleicher Weise beobachtete man beim Nitrieren von m-Chlor- und von m-Brombenzoesäure, wie auch von m-Toluylsäure, früher nur die Bildung von 6-Nitro- neben weniger 2-Nitroderivat, und von dem an sich eher zu erwarten gewesen 4-Nitroderivate wurde nichts gefunden. Nach neueren Angaben<sup>9)</sup> soll allerdings speziell im Falle der m-Toluylsäure auch etwas 4-Nitroderivat entstehen, doch würde auch hiernach die an sich nicht zu erwartende Bevorzugung der doppelt o-besetzten Stellung 2 gegenüber 4 bestehen bleiben.

Erwähnenswert erscheint mir noch eine vor Jahren gemeinsam mit H. v. Pechmann<sup>10)</sup> gemachte Beobachtung, wonach beim Nitrieren von  $\beta$ -Methylumbelliferon die Nitrogruppe überhaupt ausschließlich die doppelt o-besetzte Stellung 3 aufsucht:



Dies hat uns damals sehr überrascht, so daß wir 4 Monate lang vergeblich nach einem weiteren etwa mitgebildeten Isomeren suchten. Nach dem jetzt Gesagten erscheint der Befund nun aber recht verständlich, denn einerseits ist bei dem Umbelliferon der nach Analogieschluß<sup>11)</sup> wohl anzunehmende, stark m-orientierende Einfluß der infolge Lactonbildung acylierten Hydroxylgruppe (umgekehrter Carboxylrest!) durch das dazu m-ständige Hydroxyl ausgeschaltet, und andererseits ist die Stellung 3 die einzige freie o-Stellung des OCO-Restes.

Auf Selbstorientierung der eintretenden Gruppen beruht ferner wohl auch die bekannte Tatsache, daß Anthrachinon beim Nitrieren praktisch nur  $\alpha$ -Derivat, beim Sulfonieren aber — ohne Quecksilberzusatz wenigstens — das  $\beta$ -Derivat liefert. Es sollen übrigens bereits beim Nitrieren des ähnlich gebauten, gewissermaßen ein halbes Anthrachinon darstellenden Acetophenons angeblich gegen 45% o-Derivat entstehen neben fast nur noch m-Derivat<sup>12)</sup>:



und wenn beim Anthrachinon dann ganz ausschließlich ein  $\alpha$ -Derivat sich bildet, so könnte dies etwa in der ringförmigen Abdrängung der beiden Ketogruppen des Anthrachinons von den o-, d. h.  $\alpha$ -Stellungen begründet sein. Diese letzteren könnten dadurch sterisch entlastet werden und so in erhöhtem Maße der Substitution nun zugänglich sein.

Was schließlich noch die Möglichkeit einer direkten Bildung von o-Disulfonsäuren anbetrifft, so würde eine solche speziell für den Naphthalinring bereits nach der bekannten Armstrongschen Sulfonierungsregel gänzlich ausgeschaltet sein. Nun konnten aber Dressel und Koth<sup>13)</sup> zeigen, daß bei der Weitersulfonierung von  $\beta$ -Amido- oder  $\beta$ -Oxynaphthalin-7-sulfonsäure in der Tat doch eine beträchtliche Bildung von 3,6,7-Trisulfonsäure bzw. 1,3,6,7-Tetra-sulfonsäure stattfindet. Dieses an sich sehr interessante

Zusammentreten von 2 Sulfoxylen in 6- und 7-Stellung scheint mir aber doch in keinem eigentlichen Gegensatz zu der genannten Regel zu stehen, sondern eben nur ein weiterer Beweis dafür zu sein, daß die 6,7- bzw. 2,3-Stellungen des Naphthalinrings gar keine echten aromatischen o-Stellungen sind. Darauf hat wohl Bamberger<sup>14)</sup> zuerst hingewiesen, der u. a. gezeigt hat, daß die in Stellung 1 besetzten  $\beta$ -Naphthole trotz freier 3-Stellung mit Diazoverbindungen sich nicht kombinieren lassen, wohl aber nach Hydrierung des die Hydroxylgruppe nicht tragenden Ringes, wodurch anscheinend erst der hydroxylhaltige Ring in einen echten Benzolring übergeht, dessen 2,3-Stellungen damit wirkliche o-Stellungen werden, so daß Kupplung in 3 erfolgt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse könnte für den Naphthalinring etwa einmal eine Strukturformel folgender Art in Betracht kommen:



für die allerdings zurzeit noch keine sehr große Sympathie zu finden sein wird.

Nun noch einige zusammenfassende Worte über die gesamten Erscheinungen der Orientierung. Nach allem scheinen sie mir stets das Resultat des Zusammenwirkens von mehreren Einflüssen zu sein. Speziell die im Kern schon vorhandenen sogenannten orientierenden Substituenten dürften, wie ich genauer schon darzulegen versucht habe<sup>15)</sup>, in der Lage sein, gleichzeitig sowohl einen reaktionsbegünstigenden, wie auch einen hemmenden Einfluß auszuüben. Der begünstigende Einfluß könnte etwa auf Bindungslockerungen infolge von Affinitätsverschiebungen zurückzuführen sein, der hemmende Einfluß in sterischen Verhältnissen begründet sein, womit aber andere Erklärungsmöglichkeiten keineswegs ausgeschaltet sein sollen.

Beide Arten von Einflüssen treten nun am stärksten stets in den o- und auch in den p-Stellungen auf, was mir auf Diagonalbindungen im Ringe hinzuweisen scheint, da dadurch die p-Stellungen in ähnliche Beziehungen zu dem orientierenden Substituenten gelangen würden, wie die o-Stellungen. Das Dominieren eines reaktionsbegünstigenden Einflusses würde so zu o- und p-Orientierung, dasjenige eines hemmenden Einflusses zu o- und p-Reaktionserschwerung, d. h. m-Orientierung führen.

Hierzu würde als dritter orientierender Einfluß jetzt aber noch eine mehr oder weniger große Neigung des eintretenden Substituenten zu einer spezifischen Selbstorientierung zu rechnen sein, was an sich übrigens wohl von vornherein zu erwarten stand.

Die Tatsache schließlich, daß mit Veränderung der Reaktionsbedingungen auch die Mengenverhältnisse der entstehenden Isomeren sich zu verschieben pflegen, könnte so etwa zu erklären sein, daß dadurch entweder das Zusammenwirken der einzelnen orientierenden Einflüsse modifiziert wird, so daß sie quantitativ jetzt in anderer Weise zur Geltung gelangen. Oder aber es könnte durch andere Reaktionsbedingungen die Bildung von gewissen, für den Verlauf einer bestimmten Substitution wichtigen Zwischenprodukten, wie z. B. von Anlagerungsverbindungen, begünstigt oder zurückgedrängt werden. Speziell bei Sulfonsäuren z. B. würde dann außerdem noch damit zu rechnen sein, daß nachträglich, besonders bei erhöhter Temperatur, ganz direkte Umlagerungen erfolgen, wie solche in verschiedenen Fällen, u. a. auch von mir<sup>16)</sup> schon, sichergestellt worden sind.

Nach allem ist das Problem der Orientierungserscheinungen äußerst komplizierter Natur, für das eine allseitig befriedigende Lösung wohl erst in weiter Ferne zu erwarten steht. Die Möglichkeit einer solchen Lösung ist aber jedenfalls nur dann gegeben, wenn man sich durch den langsamen Fortschritt in der Erkenntnis hier nicht entmutigen läßt.

[A. 259.]

<sup>9)</sup> E. Müller, Ber. 42, 430 (1909).

<sup>10)</sup> Ber. 34, 660 (1901).

<sup>11)</sup> Mein Buch S. 60.

<sup>12)</sup> Camps, Arch. d. Pharmacie 240, 1 (1901).

<sup>13)</sup> Ber. 27, 1193 (1894).

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. 257, 32 (1890).

<sup>15)</sup> Mein Buch S. 9, 20, 43, 85.

<sup>16)</sup> Ber. 43, 1416 (1910).