

148. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach dem Grunde der färbenden Eigenschaften der Körper, mit denen uns in neuerer Zeit die Chemie der aromatischen Verbindungen so reich beschenkt hat, ist ebenso alt, wie die Kenntniss dieser Körper selbst. Aber die Thatsache, dass diese Kenntniss bei einem der complicirtesten Repräsentanten begann, ist der Entwicklung unserer theoretischen Ansichten wenig günstig gewesen. So kommt es, dass, obgleich uns die wissenschaftliche Forschung eine Anzahl wahrhaft classischer Arbeiten auf diesem Gebiete gebracht hat, dennoch unsere Erkenntniss vom Zusammenhang zwischen Constitution und Eigenschaften der Farbstoffe noch eine sehr geringe ist. Und doch ist ein solcher Zusammenhang unleugbar.

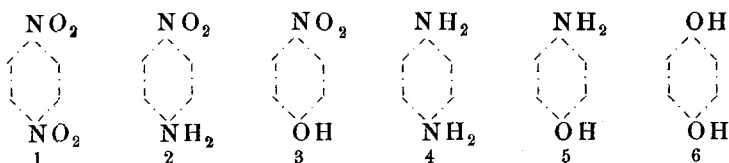
Die folgenden Betrachtungen wollen auf einige Gesetzmässigkeiten aufmerksam machen, die beim Betrachten der Farbstoffe auffallen müssen. Wenn auch meine Arbeit keineswegs eine in sich abgeschlossene, abgerundete ist, so glaube ich dieselbe doch, in Rücksicht auf die Schwierigkeit und Bedeutung des zu lösenden Problems, zur Kenntniss der Gesellschaft bringen zu dürfen.

Die grundlegenden Arbeiten Hofmann's über die Bildung des Rosanilins gaben uns die erste Idee von dem Bau eines Farbstoffes, die durch die darauf folgenden Arbeiten von Caro und Wanklyn über den Zusammenhang von Rosanilin und Rosolsäure und die Erzeugung dieser Farbstoffe in reinem Zustande durch Einwirkung von Jodoform auf reines Anilin und Phenol wesentlich erweitert wurde. Einen gewissen Abschluss bringen dann Rosenstiehl's Arbeiten, die uns das Orthotoluidin kennen lehrten.

Indessen genügt das durch diese Arbeiten erbrachte Material keineswegs den Anforderungen, die die moderne Wissenschaft stellt und die Constitution des Rosanilins ist noch immer im Gebiete zahlreicher, oft sehr vager Hypothesen. Die neueste Zeit indessen hat uns wieder eine Reihe der werthvollsten Arbeiten über diesen Punkt gebracht, und wirkliche Aufklärung ist wohl kaum mehr fern. Aber die Neuzeit hat uns auch eine Fülle von Farbstoffen erschlossen, deren Constitution zweifellos feststeht, und diese sind es, die ich meinen Betrachtungen zu Grunde lege. Ich beginne dabei mit den einfachsten denkbaren Körpern der Art, den Nitroanilinen und Nitrophenolen, die, wenn auch für die Technik von meist untergeordnetem Werthe, doch unzweifelhaft starke Farbstoffe sind. — Ueber den Grund dafür dürften die folgenden Betrachtungen Auskunft geben:

Benzol ist kein Farbstoff; es müssen also die Seitenketten die Farbe bedingen; von den drei Seitenketten erzeugt aber keine für sich

allein Farbstoffe — $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH sind farblose Körper, es muss also die Combination der Gruppen von Einfluss sein; von den 6 denkbaren Combinationen:



sind nur 2 und 3 Farbstoffe — es liegt somit auf der Hand, dass die Combination der Nitrogruppe mit der Amido- oder Hydroxylgruppe farbstoffzeugend wirkt. Oder, anders ausgedrückt, die Anwesenheit einer Nitro- und einer salzbildenden Gruppe bedingt Farbstoffnatur. Es ist gewissermaassen schon in den Nitroderivaten des Benzols die Farbe entwickelt, aber sie kommt erst zur Geltung durch den Eintritt salzbildender Gruppen. Nichts ist leichter, als zu zeigen, dass dem wirklich so ist. Nehmen wir dem Amid seine Basicität — durch Acetylierung — dem Hydroxyl seine Säurigkeit — durch Methylierung — so haben wir an der Constitution der Verbindung nichts geändert, und dennoch kehrt unser Körper zur Farblosigkeit zurück. Die Nitroacetanilide, die Nitroanisele sind durchweg farblose Körper. Methylierung des Nitroanilins dagegen, welche die basischen Eigenschaften nicht aufhebt, lässt auch die färbenden unverändert. Gestützt auf diese Thatsachen stelle ich den folgenden Satz auf, der sich auch für Farbstoffe höherer Ordnung als richtig erweist.

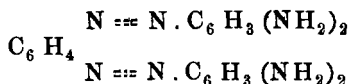
I. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe.

Der Kürze halber werde ich in Zukunft die farbstoffgebende Gruppe als Chromophor (von *χρῶμος* und *φέρω*) bezeichnen, einen Körper aber, in dem ein Chromophor vorhanden und der nur einer salzbildenden Gruppe bedarf um zum Farbstoff zu werden, mit dem Namen Chromogen belegen. So ist z. B. NO_2 das Chromophor des Nitroanilins und Nitrophenols, Nitrobenzol aber das Chromogen dieser Körper.

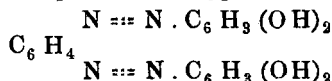
An das Nitroanilin schliessen sich die Nitroderivate des Diphenylamins an. Diese sind sämmtlich saure Körper, und zwar wächst ihre färbende Kraft mit ihrer Säurigkeit in dem Maasse, in dem neue Nitrogruppen eintreten. Hexanitrodiphenylamin ist ein starker und sehr schöner Farbstoff. Wir haben hier den eigenthümlichen Fall, dass das Chromophor die salzbindenden Eigenschaften wesentlich beeinflusst und so gewissermaassen selbst sich zur Geltung bringt.

Die nächsten Farbstoffe, die für uns in Betracht kommen, sind die Derivate des Azobenzols und des Anthrachinons, beides Körper mit je zwei Benzolkernen im Molekül.

Azobenzol ist, obwohl von dunkelgelber Farbe, doch kein Farbstoff. Ebenso wenig ist Benzidin ein Farbstoff, obgleich eine starke Base; sobald wir aber die Eigenschaft beider combiniren, in die Verbindung gleichzeitig das Chromophor $\text{--- N} \equiv \text{N} \text{---}$ und die salzbildende Gruppe einführen, erhalten wir eine Reihe der schönsten Farbstoffe. Amido- und Oxyazobenzol sind beide starke Farbstoffe. Triamidoazobenzol ist der wesentlichste Bestandtheil jenes prachtvollen Farbstoffes, dessen Darstellung die HH. Griess und Caro kennen lehrten und der als Manchesterbraun in enormen Mengen in England erzeugt wird; ein weiterer Bestandtheil dieses Braun ist ein Körper von der (sehr wahrscheinlichen) Formel:



das diesem Körper entsprechende Oxyprodukt



ist, wie ich mich überzeugt habe, ein Braun von ganz ähnlicher Nuance. Dasselbe ist ein saurer Körper, somit der direkte Gegensatz zu dem bis jetzt bekannten Braun. Es ist dies ein Punkt, auf den ich am Schlusse dieses Aufsatzes zurückkommen werde.

Dagegen fällt bei Betrachtung der Azobenzolfarbstoffe ein Punkt auf, der sich auch schon bei den vorher besprochenen Körpern, wenn auch weniger stark, geltend machte.

II. Das Chromophor äussert seinen farbstoff erzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden.

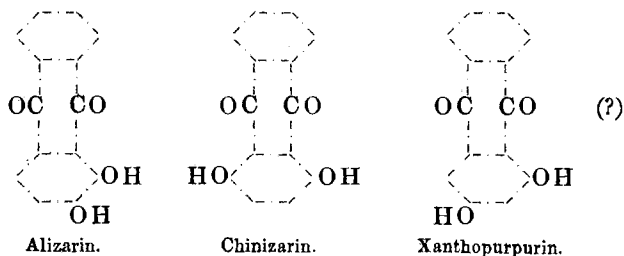
Nitroanilin, Nitrophenol, Pikrinsäure sind, wenn rein, ziemlich blassgelbe Körper. Ihre Salze sind dunkelorange oft sogar roth (Chlornitrophenole); Amidobenzol, Oxyazobenzol sind gelb, bilden aber prachtvoll purpur- oder orangefarbene Salzlösungen. Ja, die Salze des Amidazobenzols sind, wenn fest, goldschillernd. Wir werden sehen, dass ein Farbstoff um so mehr obigem Satz entspricht, je höher er als Farbstoff steht (Rosanilin z. B. ist farblos).

Ein sprechender Beweis für Satz I. ist noch das von V. Meyer entdeckte Azonitromethylphenyl. Nitroazobenzol ist kein Farbstoff, weil neutral, aber das vom Nitromethan sich ableitende Produkt ist ein starker gelber Farbstoff und zwar deshalb, weil durch den Ein-

fluss der Nitrogruppe ein Wasserstoffatom des Methylrestes salzbildend geworden ist, ebenso wie die Nitrogruppe auf Diphenylamin wirkt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das Azonitroisopropylamin kein Farbstoff sein wird, weil dasselbe kein salzbildendes Wasserstoffatom mehr enthalten kann.

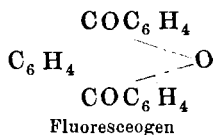
Die bis jetzt besprochenen Farbstoffe enthielten alle stickstoffhaltige Chromophore. Die Farbderivate des Anthrachinons zeigen uns, dass das Chromophor auch eine kohlenstoffhaltige Gruppe sein kann. Weder Anthrachinon, noch Dioxyanthracen sind Farbstoffe — die Combination beider, Alizarin, das Dihydroxylderivat des Chromogens Anthrachinon ist ein Farbstoff. Es ist somit die zweimal vorhandene Gruppe CO'' das Chromophor des Alizarins und des demselben entsprechenden Diamidoanthrachinons. Aber durch Acetylierung verlieren diese Körper ihre färbenden Eigenschaften — es folgt also auch das Alizarin in jeder Hinsicht dem unter I. aufgestellten Gesetze. Erhöhen wir die salzbildende Kraft des Alizarins — durch Einführung einer weiteren OH-Gruppe oder durch Nitrirung oder Amidirung, so erhöhen wir gleichzeitig die färbenden Eigenschaften. Purpurin färbt viel leichter an als Alizarin; ebenso Nitro- und Amidoalizarin (Perkin, gütl. Privatmittheilung), aber auch Gesetz II. findet im Alizarin seinen Ausdruck. Freies Alizarin ist blassorange, ebenso seine Lösungen. Aber die Lösungen seiner Salze sind dunkelblauviolett oder roth und seine Salze in festem Zustande sind schwärzlich und metallglänzend.

Dagegen führte das Alizarin und seine Verwandten zur Besprechung eines Punktes, dessen Erkenntniss kaum weit genug gediehen ist, um ein allgemein gültiges Gesetz darauf zu basiren. Das Alizarin besitzt, wie bekannt, zahlreiche Isomere, von denen die meisten keine Farbstoffe sind, einzelne dagegen sich als färbend erwiesen haben. Es sind dies Chinizarin und Xanthopurpurin, von denen namentlich das Erstere unzweifelhaft ein Farbstoff ist. Es scheinen somit namentlich diejenigen Dioxyanthrachinone zu den Farbstoffen zu gehören, welche wenigstens eine der Hydroxylgruppen in Orthostellung zu den Ketongruppen enthalten.



Auch bei der Rosanilinbildung spielt ja, wie bekannt, die Anwesenheit von Orthotoluidin eine wesentliche Rolle.

Die nächsten Farbstoffe, zu deren Besprechung ich übergehe, sind die Baeyer'schen, von denen ich speciell das Fluoresceïn und Eosin hervorhebe. Das Chromogen des Fluoresceïns ist unbekannt. Es müsste ein farbloser Körper von der Formel



sein. Sein Chromophor ist, wie beim Anthrachinon, doppelt — einerseits O^{II}, andererseits das Radical Phtalyl. Fluoresceïn kann man als Dioxyfluoresceogen auffassen. Phtalyl allein genügt nicht als Chromophor — Phenolphtaleïn ist zwar in alkoholischen Lösungen roth, färbt aber Seide nicht an. Fluoresceïn ist ein schöner, gelber Farbstoff, aber sehr unsolid; dies erklärt sich, wenn man berücksichtigt, wie schwach saurer Natur dasselbe ist. Erhöhen wir aber durch Einführung von Nitrogruppen oder Haloiden die sauren Eigenschaften, so gewinnen wir leidlich echte Körper, von denen namentlich die bromirten Derivate als Phtaline und Eosin sich grossen Ruf durch die Reinheit ihrer Nüancen erworben haben. Ein ähnliches Wachsthum des Färbemögens mit dem Wachsthum der salzbildenden Eigenschaften beobachteten wir schon bei den Nitrodiphenylaminen und Anthrachinonderivaten, sowie bei den Azofarbstoffen. Dies veranlasst mich zur Aufstellung des folgenden Satzes:

III. Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

Es erübrigte nun, das Rosanilin und die mit demselben zusammenhängende Rosolsäure, sowie das Aurin zu besprechen. Ich ziehe indessen vor, dies gesondert zu thun, weil bei der Unsicherheit unserer Kenntniss über diese Farbstoffe, jede Speculation über dieselbe zu sehr in's Gebiet der Hypothese reicht. In den vorliegenden Zeilen möchte ich noch auf Eines aufmerksam machen.

Die bei weitem meisten Farbstoffe verdanken ihre Basicität oder Säurigkeit der Amido- oder Hydroxylgruppe, und es liegt somit auf der Hand, dass jedes Chromogen fähig ist, je zwei Farbstoffe zu liefern. Es ordnen sich daher fast alle Farbstoffe zu Paaren und es ist bemerkenswerth, dass entsprechende Farbstoffe stets ähnliche Farben zeigen. So sind:

Nitrophenol	} hellgelb	Tetramidotetrazotriphenyl	} braun
Nitranilin		Tetroxytetrazotriphenyl	
Pikrinsäure	} dunkler gelb	Alizarin	} roth u. violett
Trinitranilin		Diamidoanthrachinon	

Amidoazobenzol	} gelb	Dioxyfluoresceogen	} gelb
Oxyazobenzol		Diamidofluoresceogen	
Triamidazobenzol	} braun	Rosanilin	} roth.
Trioxyazobenzol		Rosolsäure	
	} unbekannt		

Diese Betrachtungsweise der Farbstoffe gestattet uns, zu gewissen Farbstoffen correspondirende Farbstoffe zu suchen und selbst im Voraus einen gewissen Schluss auf die Farbe dieser Körper zu ziehen.

Dieses sind die Bemerkungen, die ich der Gesellschaft vorzulegen so frei bin. Ich kann mir nicht verhehlen, dass meine Erklärung vielfach ungenügend ist. So ist es mir namentlich bis jetzt nicht möglich gewesen, irgend welchen Schluss zu ziehen, welche Gruppen geeignet sind, als Chromophore zu wirken. Diesen, sowie einige andere Punkte werde ich bei weiterer Arbeit im Auge behalten, und wenn ich Resultate erziele, der Gesellschaft darüber berichten. Leider gestatten mir die Verhältnisse nicht, der Aufgabe jenen Aufwand von Arbeitskraft zuzuwenden, den sie erheischt. Es ist dies mit ein Grund für meine heutige Publikation. Der Zweck derselben wäre erreicht, wenn es mir gelänge, auch andere Chemiker zur Untersuchung dieser für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Frage anzuregen.

London, 24. Februar 1876.

149. Rudolph Bücking: Ueber Paroxybenzaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von Hrn. Tiemann.)

Saytzeff¹⁾ hat bereits vor längerer Zeit durch Erhitzen von Anissäure mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Paroxybenzoesäure und Jodmethyl dargestellt, und Graebe²⁾ hat gezeigt, dass eine analoge Spaltung eintritt, wenn man an Stelle der Jodwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Auf gleiche Weise musste man aus Anisaldehyd Paroxybenzaldehyd erhalten können; diese Voraussetzung ist durch das Experiment in willkommener Weise bestätigt worden.

Der zu den folgenden Versuchen verwandte Anisaldehyd wurde nach Rossels³⁾ Vorschrift durch Oxydation von Anisöl (Anethol) dargestellt. Die mit Wasserdämpfen aus dem Oxydationsgemisch übergetriebene, noch unreine Verbindung löste man in Aether und schüttelte die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von sau-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 148.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLI, 25.