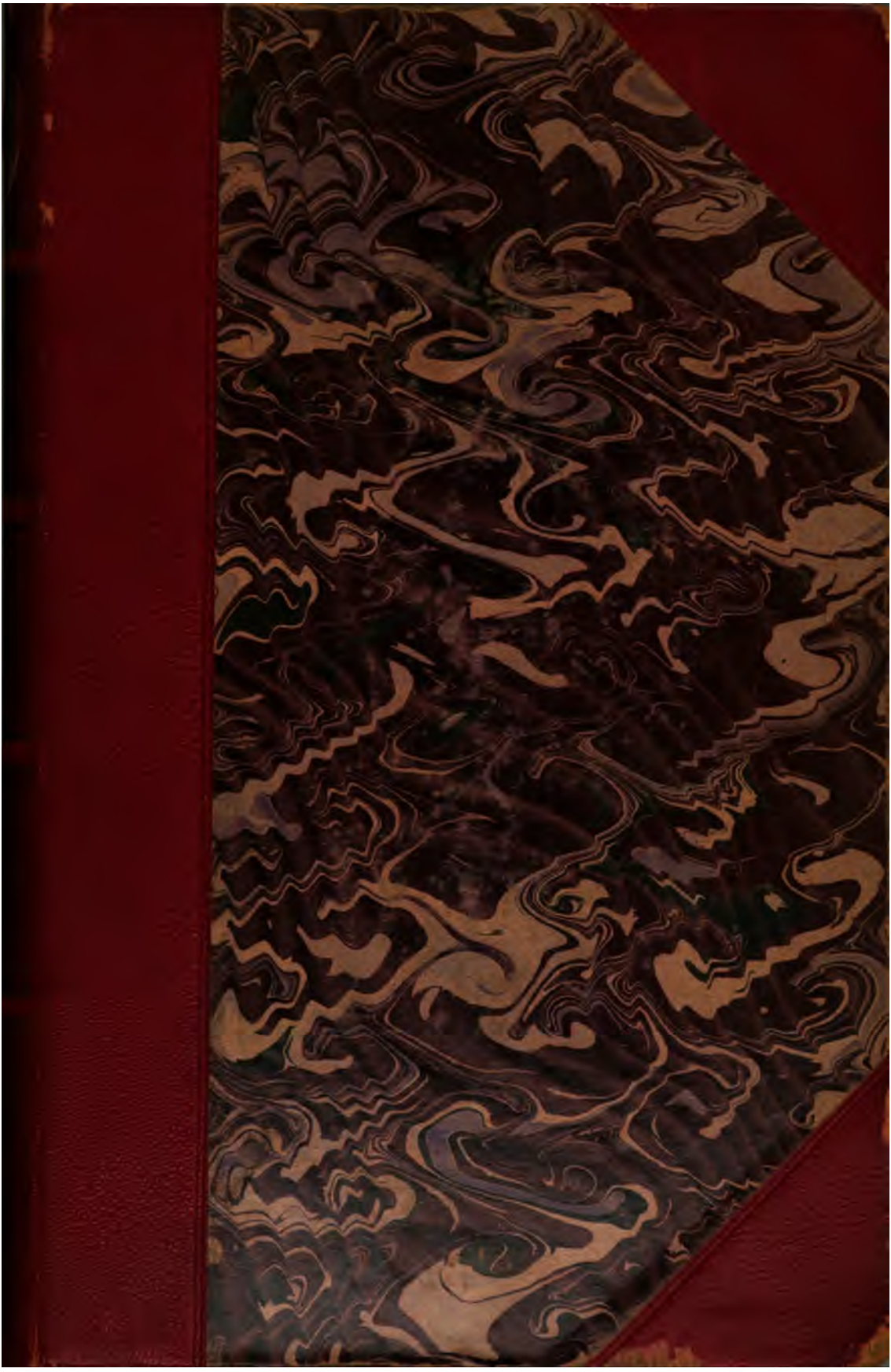


V. 1

3

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben
von
Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von
Dr. C. Engler,
Geheimrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünften Bandes erste Gruppe:

Die Theerfarbstoffe.

Dritter Theil.

Bearbeitet von
Dr. R. Meyer und Dr. R. Gnehm.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895 — 1897.

Die

Theerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp,
weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,
Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von

Dr. Richard Meyer,
Professor an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Dritter Theil.

Bearbeitet von

Dr. R. Meyer und Dr. R. Gnehm.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895 — 1897.

Die neuere Entwickelung

der

Theerfarbenindustrie.

(Fortsetzung.)

Vorbemerkung zur sechsten Lieferung.

Nach längerer Unterbrechung ist die Bearbeitung dieses Werkes wieder aufgenommen worden, um nun rasch der Beendigung entgegengeführt zu werden. Der Unterzeichnete war im Jahre 1885 durch unabweisbare Pflichten genöthigt, die Vollendung des Buches andern Händen anzuvertrauen. Allein die hieran geknüpften Erwartungen erfüllten sich nicht: das Buch blieb liegen und seine Fertigstellung wurde von Jahr zu Jahr mehr in Frage gestellt.

Von der Verlagsbuchhandlung aufgefordert, die Bearbeitung von Neuem zu übernehmen, hat der Unterzeichnete geglaubt, sich dieser Aufgabe als einer Ehrenpflicht nicht entziehen zu dürfen. Der vorliegenden sechsten Lieferung wird noch eine siebente Schlußlieferung folgen, deren Manuscript zum größten Theile druckfertig vorliegt; dieselbe wird mit einem ausführlichen Inhaltsverzeichnisse und alphabetischem Sachregister versehen werden.

Nachdem im Laufe des letzten Decenniums eine Anzahl vortrefflicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbenindustrie erschienen ist, schien es nicht nothwendig, den Stoff in diesen letzten Ergänzungsheften mit der gleichen Ausführlichkeit und Vollständigkeit in den einzelnen Thatsachen zu behandeln, wie in den früheren Theilen. Die Darstellung ist mehr im Sinne einer historischen Schilderung gehalten. Dem entsprechend wurden die Eigenschaften der in Frage kommenden Körper nur soweit angeführt, als zur Charakteristik derselben erforderlich war, Darstellungsmethoden meist nur in großen Umrissen, und mehr ins Einzelne gehende Beschreibungen nur da gegeben, wo es wünschenswerth erschien, sie als Beispiele anzuführen.

V. 1

3

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben
von
Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von
Dr. C. Engler,
Geheimrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünften Bandes erste Gruppe:

Die Theerfarbstoffe.

Dritter Theil.

Bearbeitet von
Dr. R. Meyer und Dr. R. Gnehm.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895 — 1897.

Die

Theerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp,
weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,
Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von

Dr. Richard Meyer,
Professor an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Dritter Theil.

Bearbeitet von

Dr. R. Meyer und Dr. R. Gnehm.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895 — 1897.

Die neuere Entwickelung

der

Theerfarbenindustrie.

(Fortsetzung.)

Vorbemerkung zur sechsten Lieferung.

Nach längerer Unterbrechung ist die Bearbeitung dieses Werkes wieder aufgenommen worden, um nun rasch der Beendigung entgegengeführt zu werden. Der Unterzeichnete war im Jahre 1885 durch unabweisbare Pflichten genöthigt, die Vollendung des Buches andern Händen anzuvertrauen. Allein die hieran geknüpften Erwartungen erfüllten sich nicht: das Buch blieb liegen und seine Fertigstellung wurde von Jahr zu Jahr mehr in Frage gestellt.

Von der Verlagsbuchhandlung aufgefordert, die Bearbeitung von Neuem zu übernehmen, hat der Unterzeichnete geglaubt, sich dieser Aufgabe als einer Ehrenpflicht nicht entziehen zu dürfen. Der vorliegenden sechsten Lieferung wird noch eine siebente Schlußlieferung folgen, deren Manuscript zum größten Theile druckfertig vorliegt; dieselbe wird mit einem ausführlichen Inhaltsverzeichnisse und alphabetischem Sachregister versehen werden.

Nachdem im Laufe des letzten Decenniums eine Anzahl vortrefflicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbenindustrie erschienen ist, schien es nicht nothwendig, den Stoff in diesen letzten Ergänzungsheften mit der gleichen Ausführlichkeit und Vollständigkeit in den einzelnen Thatsachen zu behandeln, wie in den früheren Theilen. Die Darstellung ist mehr im Sinne einer historischen Schilderung gehalten. Dem entsprechend wurden die Eigenschaften der in Frage kommenden Körper nur soweit angeführt, als zur Charakteristik derselben erforderlich war, Darstellungsmethoden meist nur in großen Umrissen, und mehr ins Einzelne gehende Beschreibungen nur da gegeben, wo es wünschenswerth erschien, sie als Beispiele anzuführen.

So hofft der Verfasser, daß das Werk, trotz seines mehrmals unterbrochenen und auf einen langen Zeitraum ausgedehnten Erscheinens — in gewissem Sinne vielleicht dadurch um so mehr — für die Geschichte der Theerfarbstoffe und der damit in Beziehung stehenden wissenschaftlichen Forschung nicht ohne Interesse sein wird.

Das Manuscript dieser Lieferung wurde im Wesentlichen October 1894 abgeschlossen.

Braunschweig, im Januar 1895.

Richard Meyer.

Inhaltsverzeichniß zur sechsten Lieferung.

Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie.

(Fortsetzung.)

Nitroso- oder Chinoximfarbstoffe.

Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe wurden zuerst durch Adolf Baeyer und Heinrich Caro dargestellt[1]). Dieselben hatten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin das Nitrosodimethylanilin erhalten, und aus diesem durch Einwirkung von Alkali das Nitrosophenol:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + HNO_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NO \end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NO \end{cases} + H_2O = NH(CH_3)_2 + C_6H_4\begin{cases} OH \\ NO \end{cases}$$

Die zweite Reaction giebt nebenbei das beste Mittel zur Darstellung von reinem Dimethylamin[2]).

Es zeigte sich aber, daß sich das Nitrosophenol auch direkt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol gewinnen läßt, und weiter, daß auch andere Phenole auf analoge Weise in Nitrosoderivate übergeführt werden können. So wurden im Baeyer'schen Laboratorium Nitrosoderivate des α-Naphtols[3]) und des Resorcins[4]) erhalten. Die Reaction verläuft aber etwas anders als beim Phenol: aus dem α-Naphtol entstehen zwei isomere Nitrosonaphtole, und das Resorcin liefert am leichtesten ein Dinitrosoresorcin, während Mononitrosoresorcin durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin erhalten wird[5]).

Diese Thatsachen waren schon seit geraumer Zeit bekannt, ohne daß man daran dachte, aus ihnen für die Farbenindustrie Nutzen zu ziehen. Erst vor

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 609, 963 (1874). — [2]) Die Nitrosophenole ihrerseits können, wie O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2474, (1887) gefunden haben, die OH-Gruppe gegen NH_2 austauschen, wodurch die Nitrosoverbindungen der primären Amine erhalten werden:

$$\underset{\text{Nitrosophenol}}{C_6H_4\begin{cases} OH \\ NO \end{cases}} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosoanilin.}}{C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NO \end{cases}}$$

— [3]) Fuchs, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 625 (1875). — [4]) Fitz, ibid. 631. — [5]) Bindschedler und Busch, D. R.-P. 14622, 30. 12. 1880. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 1589 (1881); Fèvre, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1101 (1883).

einiger Zeit wurde man darauf aufmerksam, daß das Dinitrosoresorcin auf Baumwolle mit Eisenbeize ein zwar nicht lebhaftes, dafür aber sehr echtes Grün liefert, und es wird seitdem fabrizirt und unter dem Namen Solidgrün in der Färberei verwendet. — Andere Nitrosophenole verhalten sich ähnlich, haben aber eine praktische Anwendung in der Baumwollfärberei nicht gefunden. Dagegen giebt es eine Nitrosonaphtolsulfosäure, welche in Form einer eigenthümlichen Eisenverbindung die Wolle färbt und von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik als Naphtolgrün in die Industrie eingeführt worden ist. In neuerer Zeit wurden auch einige andere Nitrosokörper als Farbstoffe empfohlen (s. w. u.).

Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Phenole erhaltenen Verbindungen wurden zunächst als wahre Nitrosokörper aufgefaßt; man betrachtete sie als Phenole, in denen ein oder mehrere Kernwasserstoffatome durch die Nitrosogruppe NO ersetzt sind. Eine neue, von Heinr. Goldschmidt aufgefundene Bildungsweise hat aber diese zunächstliegende Auffassung mindestens stark erschüttert.

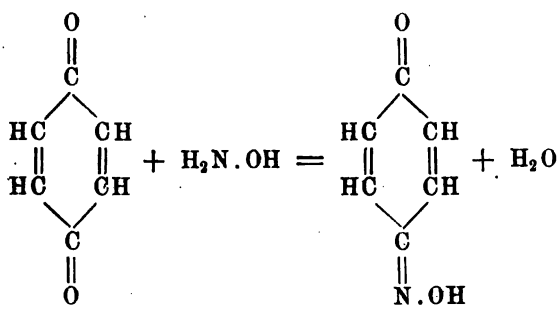
Goldschmidt[1]) studirte die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinone und fand, daß sie in ganz analoger Weise verläuft wie die Umsetzung desselben Reagens mit den die Gruppe CO enthaltenden Aldehyden und Ketonen: es entstehen Oxime, welche in diesem Falle als Chinoxime zu bezeichnen waren (nach Analogie von „Aldoxim" und „Ketoxim").

Die Reaction von Hydroxylamin mit dem gewöhnlichen Benzochinon verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + H_2N.OH = H_2O + C_6H_4O.N.OH.$$

Das erhaltene Chinoxim aber erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem Nitrosophenol. — Ebenso wurde aus β-Naphtochinon ein Chinoxim erhalten, welches mit dem einen aus α-Naphtol und salpetriger Säure entstehenden Nitrosonaphtol übereinstimmte.

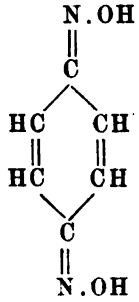
Diese Bildungsweise läßt die Nitrosophenole als Chinoxime erscheinen; sie lassen sich als solche am ungezwungensten formuliren, wenn man die Chinone als Diketone auffaßt:



Benzochinon Benzochinoxim = Nitrosophenol.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 213 (1884).

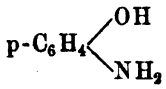
Diese Gleichung läßt auch die Existenz eines Chinondioxims



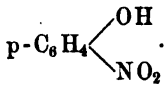
erwarten, und ein solches konnte in der That, wenn auch unter etwas abweichenden Versuchsbedingungen, erhalten werden[1]).

Wenn die sogenannten Nitrosophenole die ihnen nach der letzteren Bildungsweise zugeschriebene Constitution besitzen, also keine wahren Nitrosokörper sind, sondern Isonitroso- oder Oximidoverbindungen, so muß bei ihrer Bildung aus Phenolen und salpetriger Säure eine Umlagerung erfolgen, und man kann mit Recht die Frage aufwerfen, ob nicht diese Umwandlung vielmehr bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Chinone stattfindet. In diesem Falle aber könnte man sie, wie früher, als wahre Nitrosophenole betrachten. Die weiteren Untersuchungen von H. Goldschmidt[2]) lassen wohl die Auffassung als Chinoxime als die wahrscheinlichere erscheinen, wenngleich eine völlige Sicherheit kaum erlangt wurde[3]). Offenbar liegt hier einer der Fälle vor, welche in den letzten Jahren so häufig beobachtet wurden, daß es zwei verschiedene Formeln giebt, welche aus den Bildungsweisen und Umsetzungen einer Verbindung abgeleitet werden können, deren jede gewisse Reactionen besser erklärt als die andere — Tautomerie oder Desmotropie —. Nach Adolf Baeyer entsprechen diese beiden Formeln zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen der Atome, von denen aber nur die eine als stabil zu betrachten ist. Welche von beiden Formeln der stabilen, welche der labilen Atomlagerung zukommt, das dürfte in vielen Fällen kaum zu entscheiden sein.

Bei der Nitrosirung des Phenols mittelst salpetriger Säure findet der Eintritt des Substituenten in der Parastellung statt; es entsteht als einziges Product das p-Nitrosophenol. Dasselbe geht durch Reduction in p-Amidophenol, durch Oxydation in p-Nitrophenol über:



;

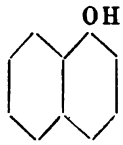


.

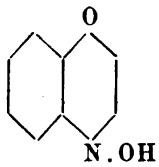
[1]) R. Nietzki und F. Kehrmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 614 (1887); R. Nietzki und A. L. Guitermann, ibid. 21, 428 (1888). In analoger Weise wurden auch homologe Chinondioxime erhalten; s. auch F. Kehrmann und J. Messinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2815, 3557 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 801; 2060, 2066 (1884). — [3]) Siehe auch Ilinski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 391, 2581 (1884).

Hiermit stimmt seine Bildung aus dem Benzochinon, welches ja gleichfalls eine Paraverbindung ist.

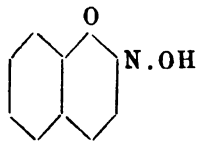
Wenn dagegen α-Naphtol



mit salpetriger Säure behandelt wird, so entstehen, wie schon oben bemerkt, zwei Isomere. Da es nur eine Parastellung giebt, so kann nur eine dieser beiden Verbindungen dem p-Nitrosophenol entsprechen, und es fragt sich zudem noch, welche. Diese Frage findet dadurch ihre Erledigung, daß die beiden Körper auch mittelst der Hydroxylaminreaction aus den Chinonen der Naphtalinreihe erhalten worden sind. Mit beiden Bildungsweisen ist nur die Formulirung



resp.



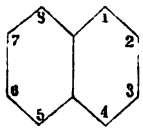
I
α-Nitroso-α-Naphtol

II
β-Nitroso-α-Naphtol

vereinbar [1]).

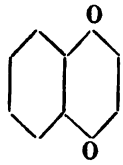
---

[1]) Für die Unterscheidung isomerer Naphtalinderivate sind im Laufe der Zeit verschiedene Bezeichnungsweisen vorgeschlagen worden (s. dieses Werk S. 1066). Die einfachste und bequemste besteht darin, die acht für die Substitution zur Verfügung stehenden Plätze im Naphtalinmolekül durch Ziffern kenntlich zu machen,

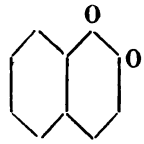


und diese zur Charakterisirung der Isomeren zu benutzen. α-Naphtol wäre hiernach auch als 1-Naphtol, β-Naphtol als 2-Naphtol, zu bezeichnen. Doch hat man für die Monoderivate allgemein an den gewohnten Präfixen α und β festgehalten, da diese hier ebenso bequem sind, und zu Zweideutigkeit keine Veranlassung geben. Schon bei den Biderivaten ist es dagegen zweckmäßig, die Bezifferung anzuwenden. Die beiden obigen Nitrosoverbindungen sind danach als 4-Nitroso-1-Naphtol = $C_{10}H_6 . \overset{1}{O} . \overset{4}{N}OH$ bezw. 2-Nitroso-1-Naphtol = $C_{10}H_6 . \overset{1}{O} . \overset{2}{N}OH$ zu bezeichnen. — Für gewisse Biderivate sind außerdem noch specielle Bezeichnungen in Gebrauch, welche unzweideutig sind und sich durch ihre Kürze empfehlen. Es wird nämlich die Stellung 1,4 durch die auch in der Benzolreihe übliche Vorsilbe para, 1,5 durch ana und 1,8 durch peri ausgedrückt, z. B.: Paranaphtylaminsulfosäure = 1,4-$C_{10}H_6 . NH_2 . SO_3H$ (Naphtionsäure); Anadinitronaphtalin = 1,5-$C_{10}H_6(NO_2)_2$; Periamidonaphtol = 1,8-$C_{10}H_6 . NH_2 . OH$.

I entsteht aus dem α-Naphtochinon, II in gleicher Weise aus β-Naphtochinon:



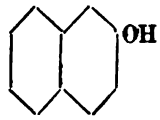
α-Naphtochinon



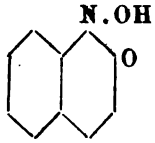
β-Naphtochinon.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf α-Naphtol ist die Verbindung II das Hauptprodukt. Abweichend vom Phenol tauscht also das α-Naphtol in erster Linie ein Wasserstoffatom in der Orthostellung zum Hydroxyl gegen die Nitroso- resp. die Oximidogruppe aus, und die Parasubstitution erfolgt erst in zweiter Reihe.

Im β-Naphtol



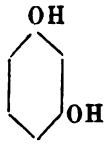
ist eine Parastellung gegenüber dem OH nicht vorhanden, sie kann also auch nicht durch die Nitrosogruppe eingenommen werden. Das β-Naphtol liefert daher nur ein Nitrosoderivat[1]) von der Formel



1-Nitroso-2-Naphtol.

Diese Constitution ergiebt sich aus der Thatsache, daß das Nitroso-β-Naphtol durch Reduction in ein Amido-β-Naphtol übergeht, welches bei der Oxydation mit Chromsäure β-Naphtochinon liefert. (Das β-Naphtochinon wurde auf diesem Wege von Stenhouse und Groves entdeckt; seine Constitution von Liebermann und Jacobson[2]) unzweideutig festgestellt.)

Das Resorcin

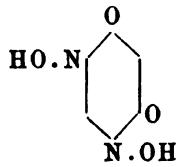


giebt, wie bereits erwähnt, mit besonderer Leichtigkeit ein Dinitrosoderivat. Nach den am Phenol und an den Naphtolen gemachten Erfah-

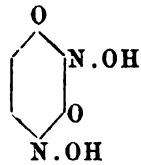
---

[1]) Fuchs, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 1026 (1875); Stenhouse und Groves, Liebig's Annalen der Chemie 189, 146 (1877). — [2]) Liebig's Annalen der Chemie 211, 63 (1882).

rungen glaubte man sich zunächst berechtigt, diesem Körper die symmetrische Formel

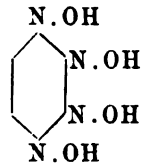


zu ertheilen, nach welcher jede der beiden Oximidogruppen zu einem Sauerstoffatom in die Para-, zum andern in die Orthostellung treten würde. Man konnte sogar einen Grund für die weitergehende Nitrosirung des Resorcins in dem Umstande erblicken, daß seine beiden in Metastellung befindlichen Hydroxylgruppen gerade eine solche zweifache Ortho- und Parasubstitution ermöglichen. Neuere Arbeiten von v. Kostanecki[1]) haben es aber wahrscheinlicher gemacht, daß dem Dinitrosoresorcin die unsymmetrische Formel

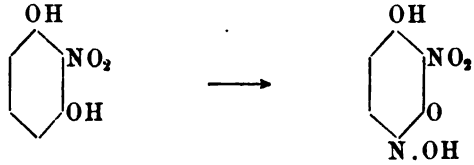


zukommt, wonach es als ein doppelter Ortho- und einfacher Parakörper erscheint.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dinitrosoresorcin, am besten in alkalischer Lösung, entsteht das Tetroxim[2])



Auch das flüchtige Nitroresorcin (Schmelzp. 85°) giebt mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung[3]):

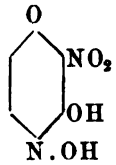


Die wässerige Lösung dieses Nitrosonitroresorcins giebt mit Ferrosulfat eine intensiv grüne Färbung; der so gebildete Farbstoff kann mit Koch-

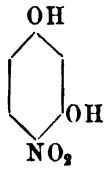
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3133 (1887). — [2]) H. Goldschmidt und J. Strauß, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1607 (1887); F. Kehrmann und J. Messinger, ibid. 23, 2815 (1890). — [3]) Ch. de la Harpe und Fr. Reverdin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1405 (1888).

salz ausgefällt werden, und färbt Wolle in saurem Bade sehr lichtecht grün; er gleicht hierin dem Naphtolgrün (s. w. u.). — Die obige, dem Körper von seinen Entdeckern ertheilte Formel ist wohl nicht als ganz sicher zu betrachten; die Constitution könnte auch dem Schema

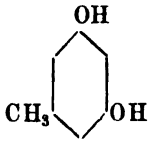


entsprechen. — Bemerkenswerth ist, daß das „nichtflüchtige" Nitroresorcin (Schmelzp. 115°)

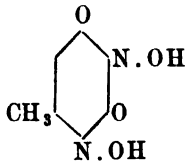


unter denselben Bedingungen kein Nitrosoderivat liefert.

Das dem Resorcin homologe Orcin bildet gleichfalls eine Dinitrosoverbindung, welche wahrscheinlich die analoge Constitution besitzt:

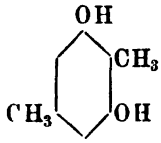


Orcin

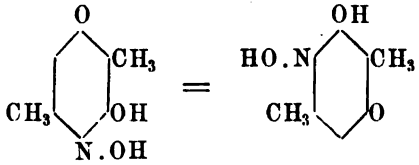


Dinitrosoorcin.

Das nächst höhere Homologe, das β-Orcin dagegen nimmt, auch bei Anwendung überschüssiger salpetriger Säure nur eine Nitrosogruppe auf:



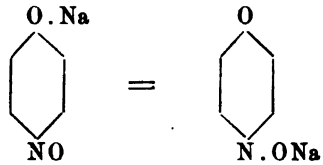
β-Orcin



Nitroso-β-Orcin.

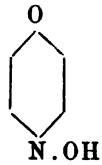
Wie die angeführten Fälle zeigen, erfolgt der Eintritt der Nitrosogruppe in die Phenole in der Ortho- oder Parastellung zum Hydroxylsauerstoff, während eine Nitrosirung in der Metastellung bisher niemals beobachtet wurde. Die Nitrirung der Phenole zeigt dieselbe Gesetzmäßigkeit (s. das folgende Kapitel).

Die Nitrosophenole sind Verbindungen von ausgeprägt saurem Character, was nach ihrer Constitution leicht verständlich ist, z. B.:

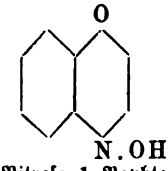


Nitrosophenolnatrium.

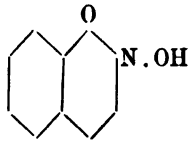
Die Salze sind meist dunkel gefärbt; diejenigen der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die anderen zum Theil unlösliche Niederschläge[1]). Der letztere Umstand ist von Bedeutung für ihre Eigenschaften als Farbstoffe. Wird ein Metalloxyd, welches mit dem betreffenden Nitrosophenol ein unlösliches Salz bildet, auf der Pflanzenfaser fixirt, so erlangt diese dadurch die Fähigkeit, das Nitrosophenol aus seiner Lösung niederzuschlagen und sich dadurch zu färben. So nimmt, wie schon oben bemerkt, die mit Eisenoxyd „gebeizte" Baumwollfaser in einem Bade von Dinitrosoresorcin eine dunkel grüne Färbung an. In diesem, für die Praxis wichtigen Punkte verhalten sich aber keineswegs alle Körper der Gruppe gleich: das gewöhnliche Nitrosophenol besitzt nicht die Fähigkeit, die gebeizte Pflanzenfaser anzufärben, während dem Nitroso-β-Naphtol diese Eigenschaft wieder in hervorragendem Maße zukommt. Die Frage, welche Nitrosophenole „auf Beizen ziehen", ist von v. Kostanecki[2]) eingehend geprüft worden, und er gelangte durch seine Untersuchungen zu dem Schlusse, daß diese Fähigkeit ausschließlich den Orthonitrosophenolen resp. Orthochinoximen eigenthümlich ist:



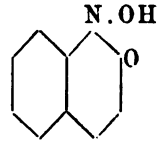
p-Nitrosophenol
färbt Beizen nicht.



4-Nitroso-1-Naphtol
färbt nicht.



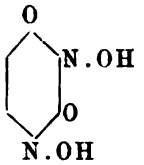
2-Nitroso-1-Naphtol
färbt.



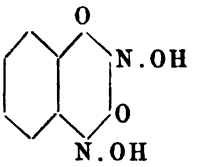
1-Nitroso-2-Naphtol
färbt.

---

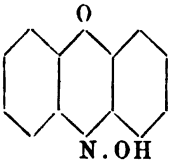
[1]) Das verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickelsalze gegen Nitroso-β-Naphtol ist von Ilinski und v. Knorre als Mittel zur analytischen Scheidung dieser beiden Metalle vorgeschlagen worden. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 699 (1885). Ueber weitere Anwendungen des Nitroso-β-Naphtols in der quantitativen Analyse s. G. v. Knorre, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 283 (1887); C. Meinecke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 5. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3146 (1887); 21, 1342, 1347 (1888).



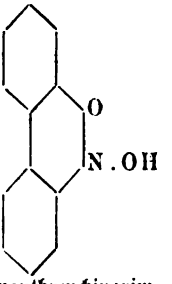
Dinitrosoresorcin
färbt.



Dinitroso-Naphtoresorcin
färbt.

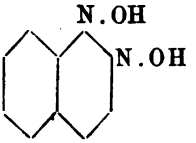


Anthrachinoxim
färbt nicht.

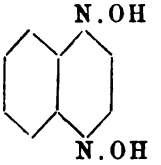


Phenanthrenchinoxim
färbt.

Es zeigte sich aber weiter, daß die Fähigkeit, Beizen anzufärben, nicht auf die Nitrosophenole oder Chinon-Monoxime beschränkt ist: auch die Dioxime können färbende Eigenschaften haben, und soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind auch hier gerade die Ortho-Dioxime in dieser Hinsicht vor ihren Isomeren ausgezeichnet:

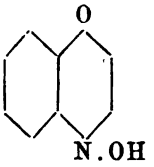


1,2-Naphtalindioxim
färbt.

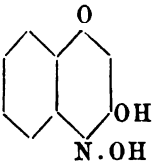


1,4-Naphtalindioxim
färbt nicht.

Auch solche Verbindungen, welche eine Oximido- und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung enthalten — o-Oxyoxime —, besitzen beizenfärbende Eigenschaften:

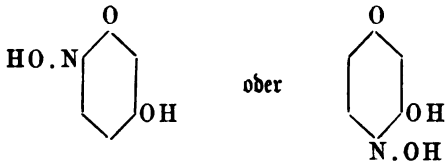


4-Nitroso-1-Naphtol
färbt nicht.



3-Oxy-4-Nitroso-1-Naphtol
färbt.

Doch ist das experimentelle Material zur Beurtheilung dieser Frage noch kein sehr umfangreiches. — Dem Mono-Nitrosoresorcin kommt wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln zu:



Er färbt gebeizte Baumwolle; diese Thatsache wäre nach der ersten Formel auf seine Eigenschaft als Ortho-Oxim, nach der zweiten auf diejenige als Ortho-Oxy-Oxim zurückzuführen.

Aehnliche Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Stellung substituirender Gruppen und der Fähigkeit einer Verbindung, Beizen zu färben, haben sich auch auf anderen Gebieten ergeben (s. auch das Capitel über die Anthrachinonfarbstoffe).

Für die technische Bereitung der färbenden Nitrosokörper kommt lediglich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole in Betracht. Diese kann aber auf verschiedene Art zur Ausführung gelangen. Am einfachsten ist es, das betreffende Phenol mit einem Nitrit und einer Säure zu vermischen, welche aus jenem die salpetrige Säure in Freiheit setzt. Nicht immer führt dieser Weg zu befriedigenden Resultaten, da die Nitrosophenole sehr leicht verharzt werden. Besonders scheint die Verharzung durch überschüssige salpetrige Säure begünstigt zu werden. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man indessen die Nitrosophenole rein und mit genügender Ausbeute. Zur Darstellung des Dinitrosoresorcins wird niedere Temperatur und die Anwendung von Essigsäure zur Zersetzung des Nitrites vorgeschrieben.

Stenhouse und Groves[1]) verwendeten eine 15 procentige Lösung von Nitrosylsulfat in concentrirter Schwefelsäure, erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäure:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HO.NO = H_2O + SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix}.$$

So ist es möglich, genau die erforderliche Menge salpetriger Säure in Reaction treten zu lassen, z. B.:

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_6(OH)_2} + 2SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix} = \underset{\text{Dinitrosoorcin}}{C_7H_4O_2(N.OH)_2} + 2H_2SO_4.$$

Köhler[2]) sucht die Verharzung dadurch zu vermeiden, daß er die salpetrige Säure in Form solcher Salze anwendet, welche durch die Phenole selbst zerlegt werden, z. B. Zink- oder Kupfernitrit. Diese brauchen aber nicht als solche

[1]) Liebig's Annalen der Chemie **188**, 353 (1877); **189**, 145 (1877).
[2]) D. R.-P. Nr. 25467 v. 31. Mai 1883; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 3080 (1883).

zur Anwendung zu kommen, sondern statt ihrer können Mischungen äquivalenter Mengen von Natriumnitrit und löslichen Salzen der betreffenden Metalle dienen.

Nach Henriques und Ilinski[1]) liegt der Grund der Harzbildung bei der Darstellung der Nitrosonaphtole in der Einwirkung dieser Körper selbst auf noch vorhandenes Naphtol in wässeriger Lösung. Löst man reines Nitroso-β-Naphtol in Alkali, giebt etwas β-Naphtol hinzu und versetzt die alkalische Lösung dann mit Salzsäure, so scheidet sich ein öliges, erst allmälig erstarrendes Harz aus. Ein gleiches gilt für β-Nitroso-α-Naphtol; dagegen ist α-Nitroso-α-Naphtol gegen α-Naphtol nur wenig empfindlich. — Operirt man dagegen, statt in wässeriger in alkoholischer Lösung, so kann man Naphtol tagelang mit Metallnitriten kochen, ohne daß erhebliche Harzbildung erfolgt.

Wegen der speciellen Vorschriften zur Darstellung der Nitrosonaphtole nach dieser Methode sei auf die Originalabhandlung verwiesen; s. auch G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Auflage, Bd. I., 584, 585.

Dinitrosoresorcin, Solidgrün, wird erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Resorcin auf 2 Mol. Natriumnitrit und 2 Mol. Essigsäure bei etwa 0°. Das Resorcin wird etwa in der 50fachen Menge Wasser gelöst. Es scheidet sich eine Mischung des freien Nitrosokörpers und seines sauren Natriumsalzes aus; letzteres wird durch Schwefelsäure zersetzt. Das freie Dinitrosoresorcin kann durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute ist etwa 80 Proc. der Theorie. — Das Dinitrosoresorcin krystallisirt aus heißem Wasser oder Weingeist in gelblichen Krystallblättern von der Formel $C_6H_2O_2(N.OH)_2 + 2H_2O$; in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton ist es schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt es Diamidoresorcin, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2$; Salpetersäure verwandelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Trinitroresorcin (Styphninsäure) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$.

Das Dinitrosoresorcin bildet zwei Reihen von Salzen; die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich, das saure Natriumsalz, $C_6H_2O_2.NOH.NONa$ dagegen ist ein schwer lösliches, krystallinisches, dunkelgrünes Pulver, welches sich ausscheidet, wenn die Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Kohlensäure behandelt wird. Aehnlich ist das saure Ammonsalz, $C_6H_2O_2.NOHNO.NH_4$ und das saure Kaliumsalz. — Die übrigen Salze werden als amorphe Niederschläge erhalten. Das Ferrosalz fällt blaugrün, wenn die Lösung des sauren Natriumsalzes mit einer Eisenvitriollösung versetzt wird; dieselbe Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief grün, nach einiger Zeit entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag.

Die Anwendung besteht darin, daß die Baumwolle oder Wolle mit einem Eisenoxydsalze gebeizt und dann in Solidgrün ausgefärbt wird, wobei sich der dunkel olivgrüne Eisenlack bildet. Derselbe kann auch erzeugt

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 704 (1885).

werden, indem man das Solidgrün mit salpetersaurem Eisen, Essigsäure und Stärke auf Kattun aufdruckt und dämpft. Durch Waschen und Seifen wird die Operation vervollständigt.

Naphtolgrün[1]). Durch die Einwirkung gewisser Metalle oder deren Salze auf gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen metallhaltige Verbindungen, in welchen das Metall nicht nach den gewöhnlichen Methoden nachweisbar ist, insbesondere durch Alkalien und kohlensaure Alkalien nicht gefällt wird. Die Nitrosonaphtolsulfosäuren, bezw. deren Salze entstehen in der Kälte durch Einwirkung molekularer Mengen Nitrit und Salzsäure auf die in Wasser gelösten oder darin vertheilten Naphtolsulfosäuren oder deren Salze. Man kann die Nitrosoverbindungen entweder abgeschieden verwenden, oder auch direct in der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben.

Zur Darstellung des Naphtolgrüns werden 27,5 kg Nitroso-β-Naphtolsulfosäure aus der sogenannten Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure[2]) in 100 Liter heißem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten mit 20 Liter einer Eisenchloridlösung, welche 5 kg $FeCl_3$ enthält, unter Umrühren versetzt. Die Lösung färbt sich zuerst dunkelbraun, schließlich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus; die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft.

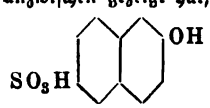
Um den grünen Farbstoff rein zu erhalten, kann man ihn aus verdünntem Alkohol krystallisiren, oder ihn als basisches Bleisalz fällen und dieses zerlegen.

Zur Darstellung des Naphtolgrüns können, statt des Eisenchlorids, auch andere Eisenoxydsalze verwendet werden. Es entstehen jedoch auch durch Einwirkung von metallischem Eisen und von Oxydulsalzen auf die Nitrosoderivate der Naphtolsulfosäuren grüne Farbstoffe, deren Ton je nach der Menge des angewandten Eisens oder Eisensalzes von Grün bis Oliv variirt. Die so entstehenden Farbstoffe sind Gemische des eigentlichen Naphtolgrüns mit dunkel schwarzbraunen Verbindungen.

Man kann übrigens bei der Darstellung dieser Körper in umgekehrter Reihenfolge operiren: man versetzt die wässerige Lösung der Naphtolsulfosäure zuerst mit einem Eisensalze und behandelt dann erst mit salpetriger Säure.

---

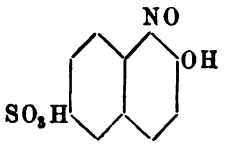
[1]) O. Hoffmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 46 (1885); 24, 3741 (1891). Frankfurter Anilinfarbenfabrik, L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 28065 vom 19. Januar 1884; Nr. 28901 vom 16. März 1884; s. auch P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 2c. 1, (1877—1887). — [2]) Siehe dieses Werk S. 1117; die Säure ist dort als β-Naphtol-α-Sulfosäure bezeichnet. Ihre Constitution entspricht, wie sich inzwischen gezeigt hat, der Formel



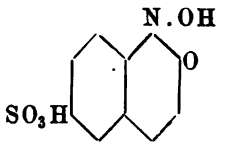
Die frühere Bezeichnung ist demnach nicht mehr correct; die Säure wäre im Sinne derselben β-Naphtol-β-Sulfosäure zu nennen, doch ist diese Benennung nicht unzweideutig, und durch 2,6-Naphtolsulfosäure zu ersetzen.

Ersetzt man das Eisenchlorid durch die äquivalente Menge eines Kobaltsalzes, so erhält man braune Farbstoffe; durch Nickelsalze werden gelbe Farbstoffe erzeugt. Für die Praxis scheinen dieselben keine Bedeutung zu haben.

Die Constitution der aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure entstehenden Nitrososäure [1]), welche dem Naphtolgrün zu Grunde liegt, ist wohl ohne Zweifel durch die Formel



bezw.



auszudrücken. Ihre neutralen Alkalisalze, z. B.

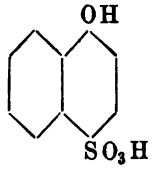
$$C_{10}H_5O.NONa.SO_3Na + 2H_2O$$ [2])

sind grün gefärbt. Die Zusammensetzung der sich von ihr ableitenden metallhaltigen Farbstoffe ist noch nicht ermittelt. Ueber ihre Constitution, insbesondere die Bindungsweise des Metalles, läßt sich daher nichts Bestimmtes sagen.

Nach den weiter unten mitgetheilten, an einer isomeren Nitroso-α-Naphtolsulfosäure gemachten Erfahrungen darf man aber wohl annehmen, daß das Eisen den Hydroxylwasserstoff der Oximidogruppe ersetzt und dem Naphtolgrün die muthmaßliche Formel $(C_{10}H_5O.NO.SO_3Na)_3Fe$ ertheilen.

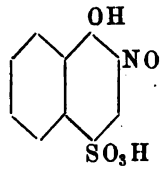
Das Naphtolgrün des Handels bildet ein dunkelgrünes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es dient zum Färben der Wolle, auf welcher es in saurem Bade — zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eisenvitriol — sehr licht- und waschechte olivgrüne Töne erzeugt. Es kann auch zur Herstellung von Mischfarben benutzt werden. Auf der Faser wird es direct erzeugt, wenn man dem sauren Färbebade die Nitrosonaphtolsulfosäure und das betreffende Metallsalz zusetzt.

Eine der eben besprochenen isomeren Nitrosonaphtolsulfosäure untersuchten O. N. Witt und H. Kaufmann [3]) und gleichzeitig O. Hoffmann [4]). Dieselbe leitet sich von der sogenannten Nevile-Winther'schen, der Naphtionsäure entsprechenden 1,4-Naphtolsulfosäure

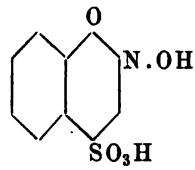


[1]) R. Meldola, Chem. News 42, 175 (1880). — [2]) O. Hoffmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3746 (1891). — [3]) Ibid. 3157. — [4]) Ibid. 3741.

ab. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man aus dieser den Körper

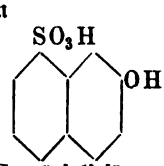


resp.

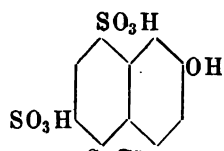


Derselbe verhält sich gegenüber Metallsalzen ganz ähnlich der isomeren Säure, bildet dabei aber Verbindungen, welche sich zur Untersuchung besser eignen als das Naphtolgrün. Hoffmann hat mehrere derselben analysirt. Das Eisenoxyd-Natriumsalz bildet dunkelgrüne Blättchen, welche sich in Alkohol nicht, leicht aber in Wasser mit grasgrüner Farbe lösen. Die Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung entspricht der Formel $(C_{10}H_5O.SO_3Na.NO)_3Fe$. Durch Kochen mit Alkalien wird sie unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zerlegt. — Mit Ferrosalzen wird ein ähnlicher Farbstoff erhalten, welcher aber sehr unbeständig ist und sich leicht in die Ferriverbindung verwandelt. — O. Hoffmann beschrieb ferner noch eine Eisenoxyd-Kalium- und eine Kupferverbindung $(C_{10}H_5O.NO.SO_3K)_3Fe$ bezw. $(C_{10}H_5O.NO.SO_3)Cu.3H_2O$, sowie mehrere Metall-Ammoniumverbindungen der Säure, auf welche hiermit verwiesen sei.

Die beiden Nitrososulfosäuren, welche in der eben beschriebenen Weise grüne eisenhaltige Farbstoffe liefern, enthalten die Nitrosogruppe und den Naphtolsauerstoff in der Orthostellung. Nach dem oben über die Nitrosophenole im allgemeinen Mitgetheilten darf man wohl annehmen, daß die Bildung von Farbstoffen von der Art des Naphtolgrüns an die Sulfosäuren von o-Nitrosonaphtolen geknüpft ist. In der das Naphtolgrün betreffenden Patentbeschreibung ist angegeben, daß außer der Schäffer'schen Säure auch andere Naphtolsulfosäuren ähnliche grüne Farbstoffe geben; die sogenannte Croceïnsulfosäure und die β-Naphtol-γ-Disulfosäure oder G-Säure sind aber ausdrücklich ausgenommen. Die inzwischen ermittelte Constitution dieser Säuren



Croceïnsulfosäure



G-Säure.

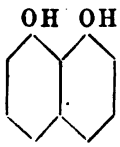
giebt für dieses negative Verhalten keinen Anhalt.

Ferner wurden noch die folgenden Nitrosoverbindungen für farbentechnische Verwendung in Vorschlag gebracht.

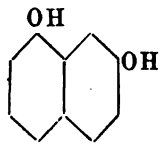
Nitrososalicylsäure. Die Darstellung dieser Verbindung und ihre Verwendung in Form eines eisenhaltigen grünen Farbstoffes ist von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld zum Gegenstande eines

Patentes gemacht worden[1]). Man löst salicylsaures Natron in Wasser, fügt die für 1 Mol. berechnete Menge Nitrit hinzu und macht darauf durch Essigsäure die salpetrige Säure frei, ohne die Salicylsäure abzuscheiden. Nach einigem Stehen ist die Bildung der Nitrosoverbindung vollendet. Fügt man nun zu der Lösung die für $^1/_2$ Mol. Nitrososalicylsäure berechnete Menge Eisenchlorid hinzu und läßt den sich darauf abscheidenden Niederschlag 24 Stunden stehen, so bildet sich die Eisenverbindung des Nitrosokörpers, welche am besten in Pastenform zur Färbung der Wolle benutzt wird. Der so gebildete Farbstoff zeichnet sich durch seine Stärke, seine Eigenthümlichkeit, gebeizte Wolle zu färben, und durch die Walkechtheit der mit demselben erzielten Färbungen aus, so daß er als „Cöruleïnersatz" Verwendung finden kann.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) haben ferner zwei Dioxynaphtaline

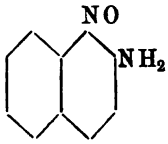


und

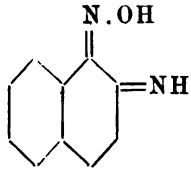


nitrosirt und die erhaltenen Verbindungen zur Anwendung in der Färberei empfohlen. Die Periverbindung giebt bei der Einwirkung der salpetrigen Säure, je nach der Menge der letzteren, ein Mono- oder ein Dinitrosoderivat. Diese Körper färben mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle tief dunkelbraun; mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt, bilden sie intensiv schwarze, luft-, licht- und waschechte Lacke. — Das 2,8-Dioxynaphtalin liefert ein Mononitrosoderivat, welches in ähnlicher Weise benutzt werden kann.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[3]) haben gefunden, daß das von M. Ilinski[4]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso-β-Naphtol erhaltene Nitroso-β-Naphtylamin,



bezw.

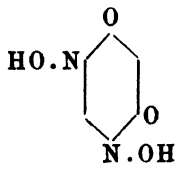


beim Färben der Wolle mit Eisenoxydulsalzen grüne, mit Nickelsalzen braune, mit Kobaltsalzen rothbraune Lacke giebt, welche gegen Licht, Luft und die Walke sehr beständig sind. — Eine Nitrosonaphtylaminsulfosäure stellte dieselbe Firma durch mäßiges Erwärmen der dem Naphtolgrün zu Grunde liegenden Nitroso-β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak dar[5]):

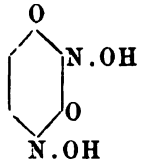
---

[1]) D. R.-P. Nr. 48491 v. 13. Nov. 1888. — [2]) D. R.-P. Nr. 51478 v. 1. Sept. 1889; 53915 v. 15. Sept. 1889; Nr. 53203 v. 17. Sept. 1889. — [3]) D. R.-P. Nr. 58851 v. 6. Febr. 1891. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 391 (1884); 19, 340 (1886). — [5]) D. R.-P. Nr. 60120 v. 10. März 1891.

rungen glaubte man sich zunächst berechtigt, diesem Körper die symmetrische Formel

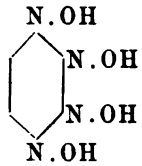


zu ertheilen, nach welcher jede der beiden Oximidogruppen zu einem Sauerstoffatom in die Para-, zum andern in die Orthostellung treten würde. Man konnte sogar einen Grund für die weitergehende Nitrosirung des Resorcins in dem Umstande erblicken, daß seine beiden in Metastellung befindlichen Hydroxylgruppen gerade eine solche zweifache Ortho- und Parasubstitution ermöglichen. Neuere Arbeiten von v. Kostanecki[1]) haben es aber wahrscheinlicher gemacht, daß dem Dinitrosoresorcin die unsymmetrische Formel

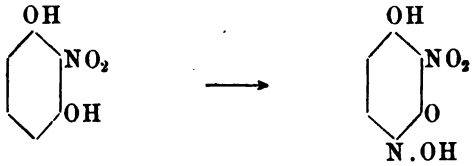


zukommt, wonach es als ein doppelter Ortho- und einfacher Parakörper erscheint.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dinitrosoresorcin, am besten in alkalischer Lösung, entsteht das Tetroxim[2])



Auch das flüchtige Nitroresorcin (Schmelzp. 85°) giebt mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung[3]):

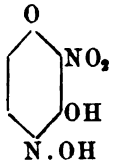


Die wässerige Lösung dieses Nitrosonitroresorcins giebt mit Ferrosulfat eine intensiv grüne Färbung; der so gebildete Farbstoff kann mit Koch-

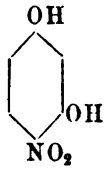
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3133 (1887). — [2]) H. Goldschmidt und J. Strauß, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1607 (1887); F. Kehrmann und J. Messinger, ibid. 23, 2815 (1890). — [3]) Ch. de la Harpe und Fr. Reverdin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1405 (1888).

salz ausgefällt werden, und färbt Wolle in saurem Bade sehr lichtecht grün; er gleicht hierin dem Naphtolgrün (s. w. u.). — Die obige, dem Körper von seinen Entdeckern ertheilte Formel ist wohl nicht als ganz sicher zu betrachten; die Constitution könnte auch dem Schema

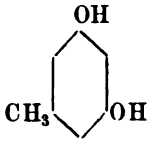


entsprechen. — Bemerkenswerth ist, daß das „nichtflüchtige" Nitroresorcin (Schmelzp. 115°)

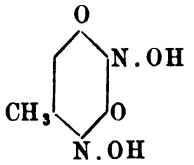


unter denselben Bedingungen kein Nitrosoderivat liefert.

Das dem Resorcin homologe Orcin bildet gleichfalls eine Dinitrosoverbindung, welche wahrscheinlich die analoge Constitution besitzt:

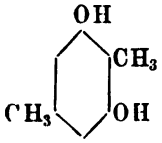


Orcin

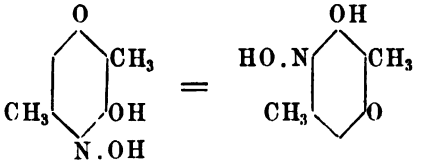


Dinitrosoorcin.

Das nächst höhere Homologe, das β-Orcin dagegen nimmt, auch bei Anwendung überschüssiger salpetriger Säure nur eine Nitrosogruppe auf:



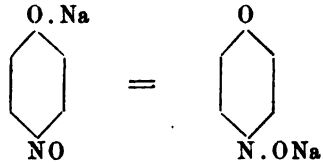
β-Orcin



Nitroso-β-Orcin.

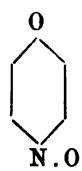
Wie die angeführten Fälle zeigen, erfolgt der Eintritt der Nitrosogruppe in die Phenole in der Ortho- oder Parastellung zum Hydroxylsauerstoff, während eine Nitrosirung in der Metastellung bisher niemals beobachtet wurde. Die Nitrirung der Phenole zeigt dieselbe Gesetzmäßigkeit (s. das folgende Kapitel).

Die Nitrosophenole sind Verbindungen von ausgeprägt saurem Character, was nach ihrer Constitution leicht verständlich ist, z. B.:

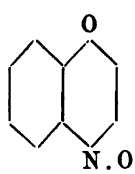


Nitrosophenolnatrium.

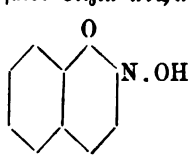
Die Salze sind meist dunkel gefärbt; diejenigen der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die anderen zum Theil unlösliche Niederschläge[1]). Der letztere Umstand ist von Bedeutung für ihre Eigenschaften als Farbstoffe. Wird ein Metalloxyd, welches mit dem betreffenden Nitrosophenol ein unlösliches Salz bildet, auf der Pflanzenfaser fixirt, so erlangt diese dadurch die Fähigkeit, das Nitrosophenol aus seiner Lösung niederzuschlagen und sich dadurch zu färben. So nimmt, wie schon oben bemerkt, die mit Eisenoxyd „gebeizte" Baumwollfaser in einem Bade von Dinitrosoresorcin eine dunkel grüne Färbung an. In diesem, für die Praxis wichtigen Punkte verhalten sich aber keineswegs alle Körper der Gruppe gleich: das gewöhnliche Nitrosophenol besitzt nicht die Fähigkeit, die gebeizte Pflanzenfaser anzufärben, während dem Nitroso-β-Naphtol diese Eigenschaft wieder in hervorragendem Maße zukommt. Die Frage, welche Nitrosophenole „auf Beizen ziehen", ist von v. Kostanecki[2]) eingehend geprüft worden, und er gelangte durch seine Untersuchungen zu dem Schlusse, daß diese Fähigkeit ausschließlich den Orthonitrosophenolen resp. Orthochinoximen eigenthümlich ist:



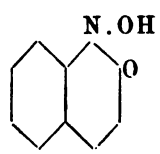
p-Nitrosophenol
färbt Beizen nicht.



4-Nitroso-1-Naphtol
färbt nicht.



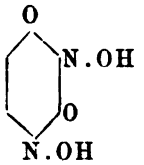
2-Nitroso-1-Naphtol
färbt.



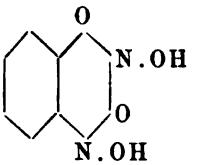
1-Nitroso-2-Naphtol
färbt.

---

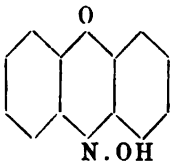
[1]) Das verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickelsalze gegen Nitroso-β-Naphtol ist von Ilinski und v. Knorre als Mittel zur analytischen Scheidung dieser beiden Metalle vorgeschlagen worden. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 699 (1885). Ueber weitere Anwendungen des Nitroso-β-Naphtols in der quantitativen Analyse s. G. v. Knorre, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 283 (1887); C. Meinecke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 5. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3146 (1887); 21, 1342, 1347 (1888).



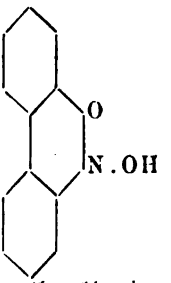
Dinitrosoresorcin
färbt.



Dinitroso-Naphtoresorcin
färbt.

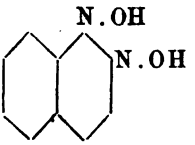


Anthrachinoxim
färbt nicht.

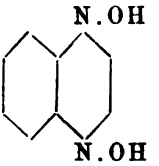


Phenanthrenchinoxim
färbt.

Es zeigte sich aber weiter, daß die Fähigkeit, Beizen anzufärben, nicht auf die Nitrosophenole oder Chinon-Monoxime beschränkt ist: auch die Dioxime können färbende Eigenschaften haben, und soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind auch hier gerade die Ortho-Dioxime in dieser Hinsicht vor ihren Isomeren ausgezeichnet:

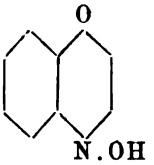


1,2-Naphtalindioxim
färbt.

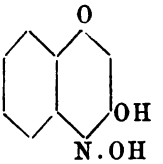


1,4-Naphtalindioxim
färbt nicht.

Auch solche Verbindungen, welche eine Oximido- und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung enthalten — o-Oxyoxime —, besitzen beizenfärbende Eigenschaften:

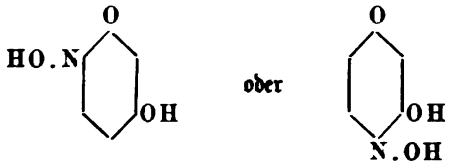


4-Nitroso-1-Naphtol
färbt nicht.



3-Oxy-4-Nitroso-1-Naphtol
färbt.

Doch ist das experimentelle Material zur Beurtheilung dieser Frage noch kein sehr umfangreiches. — Dem Mono-Nitrosoresorcin kommt wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln zu:



Er färbt gebeizte Baumwolle; diese Thatsache wäre nach der ersten Formel auf seine Eigenschaft als Ortho-Oxim, nach der zweiten auf diejenige als Ortho-Oxy-Oxim zurückzuführen.

Aehnliche Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Stellung substituirender Gruppen und der Fähigkeit einer Verbindung, Beizen zu färben, haben sich auch auf anderen Gebieten ergeben (s. auch das Capitel über die Anthrachinonfarbstoffe).

Für die technische Bereitung der färbenden Nitrosokörper kommt lediglich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole in Betracht. Diese kann aber auf verschiedene Art zur Ausführung gelangen. Am einfachsten ist es, das betreffende Phenol mit einem Nitrit und einer Säure zu vermischen, welche aus jenem die salpetrige Säure in Freiheit setzt. Nicht immer führt dieser Weg zu befriedigenden Resultaten, da die Nitrosophenole sehr leicht verharzt werden. Besonders scheint die Verharzung durch überschüssige salpetrige Säure begünstigt zu werden. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man indessen die Nitrosophenole rein und mit genügender Ausbeute. Zur Darstellung des Dinitrosoresorcins wird niedere Temperatur und die Anwendung von Essigsäure zur Zersetzung des Nitrites vorgeschrieben.

Stenhouse und Groves[1]) verwendeten eine 15procentige Lösung von Nitrosylsulfat in concentrirter Schwefelsäure, erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäure:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HO.NO = H_2O + SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix}.$$

So ist es möglich, genau die erforderliche Menge salpetriger Säure in Reaction treten zu lassen, z. B.:

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_6(OH)_2} + 2SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix} = \underset{\text{Dinitrosoorcin}}{C_7H_4O_2(N.OH)_2} + 2H_2SO_4.$$

Köhler[2]) sucht die Verharzung dadurch zu vermeiden, daß er die salpetrige Säure in Form solcher Salze anwendet, welche durch die Phenole selbst zerlegt werden, z. B. Zink- oder Kupfernitrit. Diese brauchen aber nicht als solche

[1]) Liebig's Annalen der Chemie 188, 353 (1877); 189, 145 (1877).
[2]) D. R.-P. Nr. 25467 v. 31. Mai 1883; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 3080 (1883).

zur Anwendung zu kommen, sondern statt ihrer können Mischungen äquivalenter Mengen von Natriumnitrit und löslichen Salzen der betreffenden Metalle dienen.

Nach Henriques und Ilinski[1]) liegt der Grund der Harzbildung bei der Darstellung der Nitrosonaphtole in der Einwirkung dieser Körper selbst auf noch vorhandenes Naphtol in wässeriger Lösung. Löst man reines Nitroso-β-Naphtol in Alkali, giebt etwas β-Naphtol hinzu und versetzt die alkalische Lösung dann mit Salzsäure, so scheidet sich ein öliges, erst allmälig erstarrendes Harz aus. Ein gleiches gilt für β-Nitroso-α-Naphtol; dagegen ist α-Nitroso-α-Naphtol gegen α-Naphtol nur wenig empfindlich. — Operirt man dagegen, statt in wässeriger in alkoholischer Lösung, so kann man Naphtol tagelang mit Metallnitriten kochen, ohne daß erhebliche Harzbildung erfolgt.

Wegen der speciellen Vorschriften zur Darstellung der Nitrosonaphtole nach dieser Methode sei auf die Originalabhandlung verwiesen; s. auch G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Auflage, Bd. I., 584, 585.

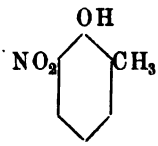
Dinitrosoresorcin, Solidgrün, wird erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Resorcin auf 2 Mol. Natriumnitrit und 2 Mol. Essigsäure bei etwa 0°. Das Resorcin wird etwa in der 50fachen Menge Wasser gelöst. Es scheidet sich eine Mischung des freien Nitrosokörpers und seines sauren Natriumsalzes aus; letzteres wird durch Schwefelsäure zersetzt. Das freie Dinitrosoresorcin kann durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute ist etwa 80 Proc. der Theorie. — Das Dinitrosoresorcin krystallisirt aus heißem Wasser oder Weingeist in gelblichen Krystallblättern von der Formel $C_6H_2O_2(N.OH)_2 + 2H_2O$; in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton ist es schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt es Diamidoresorcin, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2$; Salpetersäure verwandelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Trinitroresorcin (Styphninsäure) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$.

Das Dinitrosoresorcin bildet zwei Reihen von Salzen; die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich, das saure Natriumsalz, $C_6H_2O_2.NOH.NONa$ dagegen ist ein schwer lösliches, krystallinisches, dunkelgrünes Pulver, welches sich ausscheidet, wenn die Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Kohlensäure behandelt wird. Aehnlich ist das saure Ammonsalz, $C_6H_2O_2.NOHNO.NH_4$ und das saure Kaliumsalz. — Die übrigen Salze werden als amorphe Niederschläge erhalten. Das Ferrosalz fällt blaugrün, wenn die Lösung des sauren Natriumsalzes mit einer Eisenvitriollösung versetzt wird; dieselbe Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief grün, nach einiger Zeit entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag.

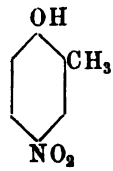
Die Anwendung besteht darin, daß die Baumwolle oder Wolle mit einem Eisenoxydsalze gebeizt und dann in Solidgrün ausgefärbt wird, wobei sich der dunkel olivgrüne Eisenlack bildet. Derselbe kann auch erzeugt

---

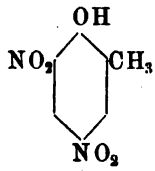
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 704 (1885).



und

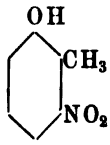


Ersteres entspricht dem o-Nitrophenol, letzteres dem p-Nitrophenol. — Bei weiterer Nitrirung geben beide dasselbe Dinitro-o-Kresol:

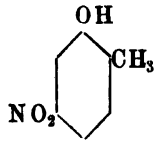


Ein Trinitrokresol läßt sich aber auf diesem Wege nicht erhalten, und der Grund ist leicht einzusehen: die zweite o-Stellung neben dem Hydroxyl ist durch die Methylgruppe besetzt, und eine dritte Nitrogruppe müßte zum OH in die Metastellung treten, zu einer der bereits vorhandenen NO_2-Gruppen in Orthostellung. Ersteres geschieht überhaupt nicht, letzteres nur schwierig.

Die nicht durch directe Nitrirung darstellbaren Derivate können aber auch hier theilweise indirect erhalten werden, z. B.:

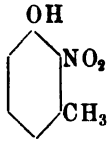


und

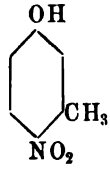


aus den beiden entsprechenden Nitrotoluidinen, $C_6H_3.NH_2.CH_3.NO_2$, durch Austausch von NH_2 gegen OH. Auch ein Trinitro-o-Kresol, $C_6H(NO_2)_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{1}{O}H$ ist auf solch indirectem Wege dargestellt worden.

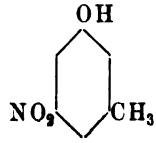
Das m-Kresol giebt beim Nitriren gleichfalls zunächst zwei Monoderivate:



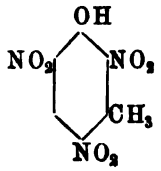
(?) und



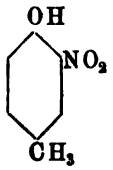
deren Bildung genau den oben gegebenen Gesetzmäßigkeiten entspricht. — Ein drittes Isomeres



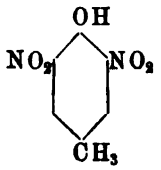
entsteht aus dem entsprechenden Nitro-m-Toluidin mittelst salpetriger Säure, während die weitere Nitrirung des m-Kresols zu einem wirklichen Homologen der Pikrinsäure führt:



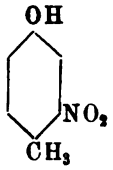
Aus p-Kresol endlich entsteht bei directer Nitrirung nur ein Mono- und ein Dinitrokörper:



und



während die Verbindung



aus Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{4}{C}H_3$, durch Austausch von NH_2 gegen OH erhalten wird.

Diese Verhältnisse zeigen, wie energisch die im Benzolkern vorhandene Hydroxylgruppe die Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zwingt; zugleich aber auch, daß der gleichgerichtete Einfluß der Methylgruppe demjenigen der Hydroxylgruppe an Energie bedeutend nachsteht. Beweis hierfür sind die direct darstellbaren Nitroderivate des o-Kresols, in welchen die Nitrogruppe durch den überwiegenden Einfluß des OH gezwungen wird, zum Methyl in Metastellung zu treten.

Wie schon in diesem Werke S. 247 erwähnt, wurde seit 1869 unter dem Namen Victoriagelb ein Farbstoff in den Handel gebracht, der im Wesentlichen aus Dinitrokresol besteht. Auch als Saffransurrogat wurde ein ähnlicher Farbstoff geliefert, welcher hauptsächlich zum Färben von Butter, Margarin u. dergl. dienen sollte. Nach Weyl[1]) ist derselbe aber unzweifelhaft giftig. Diese Producte waren ohne Zweifel Mischungen verschiedener Isomeren in wechselnden Verhältnissen. Ueber ihre fabrikmäßige Darstellung fehlt es an sicheren Angaben; es scheint aber, daß sie theils durch Nitriren von Steinkohlenkresol, theils durch Einwirkung von Salpetersäure auf diazotirtes Toluidin erhalten wurden. Je nachdem nun die angewandten Kresole und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2835 (1887); 21, 512 (1888).

Toluidine mehr von dem einen oder anderen der isomeren Verbindungen enthielten, mußten auch die daraus erhaltenen Dinitrokresole eine wechselnde Mischung von Isomeren darstellen.

Die Nitrirung des Steinkohlenkresols soll übrigens, ebenso wie diejenige des Phenols bei der Darstellung der Pikrinsäure, in der Weise ausgeführt worden sein, daß das Kresol zuerst in die Sulfosäure übergeführt und diese dann mit Salpetersäure behandelt wurde.

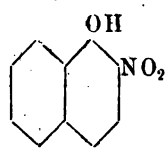
Die Handelsproducte stellten die Kalium- oder Ammoniumsalze der Dinitrokresole dar; sie haben im Laufe der Jahre sehr an Bedeutung verloren und werden jetzt kaum mehr fabricirt. Die Natur der in den verschiedenen Handelsproducten enthaltenen Dinitrokresole ist nicht sicher festgestellt.

Martius und Wichelhaus[1]) schieden aus dem Victoriagelb einen Körper ab, dessen Schmelzpunkt sie zu 109 bis 110° angaben; Wichelhaus[2]) erhielt dann später aus einem belgischen „Goldgelb" ein Dinitrokresol vom Schmelzp. 82°; während J. Piccard[3]) aus dem „Saffransurrogat" zwei isomere Dinitrokresole isolirte, deren eines dunkelrothe, das andere gelbe Salze gab. Der rothe Körper betrug etwa 80 Proc., der gelbe etwa 15 Proc. der Mischung, den Schmelzpunkt des ersteren giebt Piccard zu 84°, den des zweiten zu 86° an.

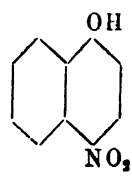
Diese Zahlen liegen so nahe bei einander, daß die Schmelzpunkte kaum als unterscheidende Merkmale der beiden Verbindungen angesehen werden können. Offenbar sind die von Piccard isolirten Bestandtheile des Saffransurrogates das Dinitro-o-Kresol, $C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{6}{N}O_2$ Schmelzp. 85,8° und Dinitro-p-Kresol, $C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{C}H_3.\overset{6}{N}O_2$ Schmelzp. 85°. — Das Kaliumsalz des Dinitro-p-Kresols bildet dunkelrothe, dasjenige des Dinitro-o-Kresols gelbe Nadeln. — Ein Dinitrokresol vom Schmelzp. 109 bis 110°, wie ihn Martius und Wichelhaus an der aus dem Victoriagelb abgeschiedenen Verbindung beobachteten, ist sonst nicht bekannt.

Dinitro-α-Naphtol, Martiusgelb, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$[4]) wurde von Weyl[5]) als nicht giftig erkannt, und kann daher zum Färben von Nahrungsmitteln verwandt werden.

Außer den, zur technischen Gewinnung des Farbstoffes dienenden Methoden, kann derselbe auf verschiedenen Wegen erhalten werden, welche zur Erkenntniß seiner Constitution geführt haben. Vor Allem entsteht er durch weitere Nitrirung der beiden Mononitro-α-Naphtole

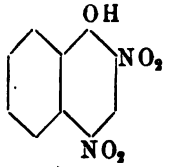


und



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 2, 206 (1869). — [2]) Ibid. 7, 176 (1874). — [3]) Ibid. 8, 685 (1875). — [4]) Dieses Werk S. 362, 1108. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2835 (1887).

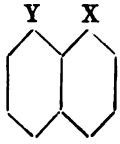
wonach ihm nur die Formel



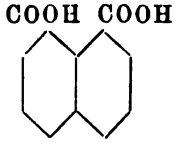
zugeschrieben werden kann.

Soweit finden sich also die Substitutionsgesetze der Phenolreihe beim α-Naphtol bestätigt. Die Bildung eines Trinitro-α-Naphtols auf directem Wege sollte nach diesen Gesetzen nicht zu erwarten sein, weil die zweite Orthostellung gegenüber dem OH besetzt ist. Trotzdem entsteht ein solches bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitro-α-Naphtol [1]).

Die Stellung der dritten Nitrogruppe ist nicht bekannt. Man kann aber, gestützt auf neuere Erfahrungen in der Naphtalinreihe, eine Hypothese über die Constitution dieser Naphtopikrinsäure aufstellen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß es im Naphtalinmolekül eine besondere Stellung der Substituenten giebt, welche mit der Orthostellung im Benzolkern die größte Aehnlichkeit hat, ja bei gewissen Reactionen die Eigenthümlichkeiten der Orthostellung in noch ausgeprägterer Weise zu Tage treten läßt, als sie sich bei den Orthoverbindungen der Benzolreihe zeigen. Diese Stellung entspricht dem Schema



und ist wegen ihrer Besonderheit als Peristellung bezeichnet worden [2]). Eine Periverbindung ist z. B. die Naphtalsäure oder 1,8-Naphtoldicarbonsäure,

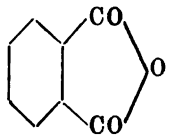


welche in ihrem Verhalten ein getreues Abbild der Phtalsäure, (1,2) $C_6H_4(COOH)_2$ ist.

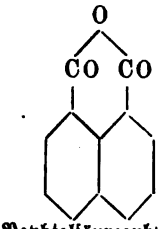
Wie diese, zeichnet sie sich vor ihren Isomeren durch die Leichtigkeit der Anhydridbildung aus. Dieselbe ist bedingt durch die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes, während dieselbe Reaction bei der Phtalsäure zu einem fünfgliedrigen Ringe führt:

---

[1]) Eckstrand, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 162 (1878). — [2]) E. Bamberger und M. Philip, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 237 (1887).

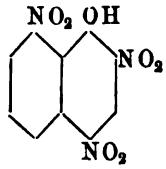


Phtalsäureanhydrid

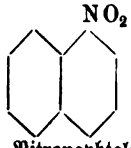


Naphtalsäureanhydrid.

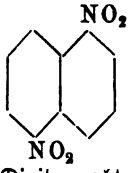
Man wird hiernach wohl annehmen dürfen, daß auch beim Eintritt der Nitrogruppe in das α-Naphtol eine Peristellung in analoger Weise besetzt werden kann, wie die Orthostellung, und der Naphtopikrinsäure die Formel



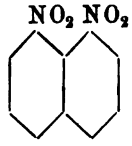
ertheilen können. — Gegen diese Ueberlegung kann man Folgendes einwenden. Die Analogie der Peristellung im Naphtalinmolekül mit der Orthostellung im Benzolkern ist doch keine allseitige; sie scheint wesentlich durch die Gelegenheit zur Ringschließung bedingt, und auf Reactionen beschränkt zu sein, welche auf einer solchen beruhen. Aber für die obige Formel der Naphtopikrinsäure läßt sich noch ein anderes Argument anführen. Bei der Nitrirung des Naphtalins entsteht zunächst ausschließlich α-Nitronaphtalin; dann weiter neben einander 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin:



α-Nitronaphtalin



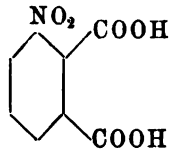
1,5-Dinitronaphtalin



1,8-Dinitronaphtalin.

Von den beiden Dinitrokörpern entsteht die 1,5-Verbindung in erster Linie, während das 1,8-Dinitronaphtalin nur untergeordnet auftritt. Eine im Naphtalinmolekül bereits vorhandene Nitrogruppe sucht daher eine neu eintretende Nitrogruppe vor Allem in die Stellung 1,5 zu bringen. Dieser Erfahrung trägt die aufgestellte Naphtopikrinsäureformel gleichfalls Rechnung, da die Stellung 5,8 zweier in ihr enthaltener Nitrogruppen mit 1,5 identisch ist.

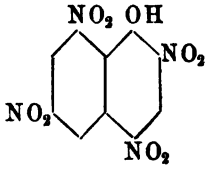
Das Tetranitronaphtol, $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$ [1]), ist gleichfalls ein α-Naphtolderivat, da es von dem gewöhnlichen α-Bromnaphtalin seinen Ausgang nimmt, und die Hydroxylgruppe an die Stelle des Broms tritt. Das zuerst entstehende Dinitrobromnaphtalin giebt bei der Oxydation α-Nitrophtalsäure

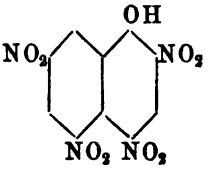


und das Tetranitronaphtol wird durch Oxydation in eine Dinitrophtalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2$, übergeführt, welche bei der Reduction Carboxyl abspaltet und Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$, giebt. Diese lieferte, mit Natronkalk destillirt, Metaphenylendiamin, (1,3) $C_6H_4(NH_2)_2$.

Hieraus geht hervor, daß die vier Nitrogruppen zu je zwei und zwei auf die beiden Benzolkerne des Naphtalins vertheilt sind, daß eine sich in einer α-Stellung befindet und beide zu einander in m-Stellung.

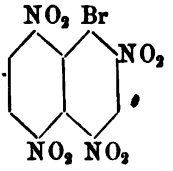
Da nun die Nitrogruppe zu einem Bromatom in Ortho- oder Parastellung tritt — bei der Nitrirung des Brombenzols wird wesentlich p-Bromnitrobenzol, neben o-Bromnitrobenzol, $C_6H_4.Br.NO_2$, gebildet — so kann dem Tetranitro-α-Naphtol mit Wahrscheinlichkeit eine der beiden folgenden Formeln zugeschrieben werden:





Nach dem oben S. 1204 Erörterten wird man der ersteren von beiden den Vorzug geben.

Bei der Nitrirung des Bromnaphtalins entsteht noch ein zweites Dinitro- und ein zweites Tetranitrobromnaphtalin; letzteres führt beim Abbau schließlich zum Paraphenylendiamin, enthält also zwei Nitrogruppen in der Parastellung eines Benzolkerns, vielleicht ist es

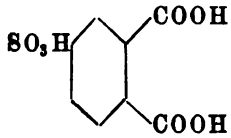


Ein entsprechendes Tetranitronaphtol konnte aber aus diesem nicht erhalten werden.

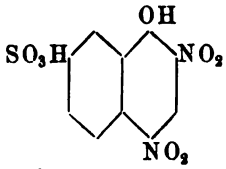
---

[1]) Dieses Werk S. 1111 und 1115. — Merz und Weith, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 2708 (1882).

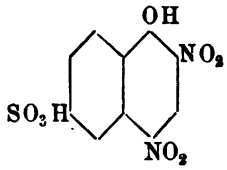
Dinitronaphtolsulfosäure, Naphtolgelb S, $C_{10}H_4(SO_3H)(NO_2)_2OH$ [1]), giebt bei der Oxydation β-Sulfophtalsäure [2])



wonach seine Constitution mit großer Wahrscheinlichkeit durch



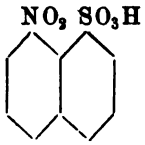
oder



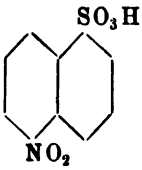
ausgedrückt wird.

Zwei Isomere des Naphtolgelb S können auf folgendem Wege erhalten werden [3]):

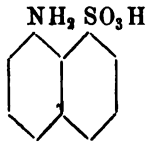
Bei der Nitrirung der α-Naphtalinsulfosäure entstehen nach Mensching zwei Nitronaphtalinsulfosäuren von der Formel



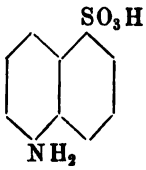
resp.



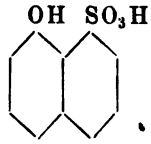
Dieselben werden durch Reduction in die entsprechenden Amidosäuren



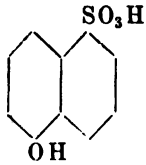
und



übergeführt, und diese durch salpetrige Säure in die Naphtolmonosulfosäuren



und

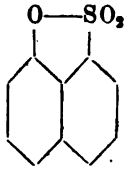


Naphtolsulfosäure S Naphtolsulfosäure L

---

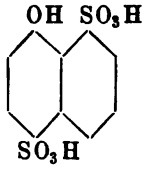
[1]) Dieses Werk S. 1113. — [2]) Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1126 (1885). — [3]) Schöllkopf, „Aniline and Chemical Company" in Buffalo (Nordamerika) D. R.-P. Nr. 40 571 vom 23 Decbr. 1885. Siehe Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 330, 352, 393.

Erstere ist eine Periverbindung (s. o.) und giebt in der That das als Naphtosulfon bezeichnete Anhydrid



Die L-Säure kann auch auf anderen Wegen erhalten werden, woraus sich die obige Formel ergiebt. Beide Sulfosäuren gehen bei der Einwirkung von Salpetersäure in Dinitronaphtolsulfosäuren über, welche aber als Farbstoffe dem Naphtolgelb S nicht ebenbürtig sind.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Naphtolsulfosäure S entsteht eine Naphtoldisulfosäure S, welcher Friedländer (l. c.) die muthmaßliche Formel



zuschreibt. Dieselbe geht bei der Einwirkung von Salpetersäure, unter Abspaltung einer Sulfogruppe, in eine Dinitronaphtolsulfosäure, $C_{10}H_4(NO_2)_2SO_3H.OH$ über, deren schwerlösliches Kaliumsalz als „Brillantgelb" auf den Markt gebracht wurde, aber wegen der Umständlichkeit seiner Herstellung gleichfalls dem Naphtolgelb S gegenüber keine Bedeutung erlangt hat.

Ueber eine Nitrosulfosäure des β-Naphtols, Croceïngelb s. S. 1118.

Eine Nitro-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure, $C_{10}H_5.NO_2.SO_3H.NH_2$ erhielt C. Immerheiser[1]) durch Nitriren der entsprechenden Naphtylaminsulfosäure. Sie färbt Wolle und Seide gelb.

Tetranitro-p-Diphenol, $1\left|\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2.\overset{4}{O}H\\ C_6H_2(NO_2)_2.\overset{4}{O}H\end{matrix}\right.$ wurde 1869 von Caro entdeckt und eine Zeit lang von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Form seines Ammoniumsalzes als Palatinorange in den Handel gebracht. Es soll besonders in der Papierfabrikation Verwendung gefunden haben, wird aber jetzt nicht mehr gebraucht.

Zu seiner Darstellung wurde Benzidin, $1\left|\begin{matrix}C_6H_4.\overset{4}{N}H_2\\ C_6H_4.\overset{4}{N}H_2\end{matrix}\right.$ diazotirt und die entstehende Tetrazoverbindung mit Salpetersäure gekocht. Dadurch werden

[1]) D. R.-P. Nr. 57 023, 15. Juli 1890.

die beiden Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt und zugleich der Diphenylkern nitrirt. Die durch die obige Formel gegebene symmetrische Vertheilung der Nitrogruppen ist hypothetisch, aber wohl sehr wahrscheinlich.

Ueber Nitroderivate des Diphenylamins siehe dieses Werk S. 613.

Andere Nitrokörper, wie z. B. die Nitroderivate des Malachitgrüns und die Nitroalizarine, sind nicht an dieser Stelle, sondern bei den nichtnitrirten Muttersubstanzen zu besprechen, da ihr Farbstoffcharakter nicht durch die Anwesenheit der Nitrogruppe bedingt, sondern durch dieselbe nur modificirt wird.

Azofarbstoffe[1]).

Wohl kein Gebiet der Farbenchemie hat in der letzten Zeit so außerordentlich an Ausdehnung gewonnen, wie das der Azofarbstoffe. Ganze Klassen neuer Glieder dieser wichtigen Gruppe wurden entdeckt, von denen viele ein so eigenartiges Verhalten zu den Textilfasern zeigen, daß sie geradezu umwälzend auf die Technik der Färberei gewirkt haben. — Auch die Kenntniß von der chemischen Natur der Azokörper ist durch eine Reihe wichtiger Untersuchungen sehr erweitert und vertieft worden.

Schon in den früheren Abschnitten dieses Werkes (s. S. 908 ff.) wurden Verbindungen erwähnt, welche dadurch eine besondere Stellung einnehmen, daß sie in ihrem Molekül die Azogruppe —N=N— nicht nur einmal, sondern mehrmals enthalten. Je nach der Anzahl der vorhandenen Azogruppen werden diese Körper als Dis-, Tris- ꝛc. Azoverbindungen bezeichnet. Ihre Zahl war damals noch eine sehr beschränkte. Wesentlich zwei Reactionen waren es, welche zu ihrer Bildung führten, und zwei verschiedene Typen solcher complicirterer Azokörper gingen aus denselben hervor. Der erste der beiden Processe, welcher schon vor längerer Zeit von Grieß entdeckt worden war, beruht darauf, daß Oxy- oder Amidoazokörper sich gegenüber den Diazoverbindungen ganz wie gewöhnliche Phenole bezw. Amine verhalten, und demnach befähigt sind, sich mit jenen noch einmal zu verketten; z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5.N{=}N.NO_3} + \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_4(OH).N{=}N.C_6H_5}$$

$$= HNO_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH,$$

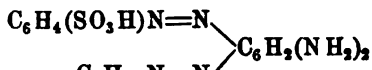
$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5.N{=}N.Cl} + \underset{\text{Chrysoïdin}}{C_6H_3(NH_2)_2.N{=}N.C_6H_5}$$

$$= HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NH_2)_3.$$

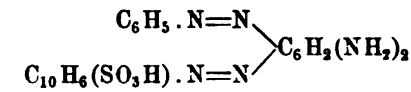
---

[1]) Siehe dieses Werk S. 711 ff.; S. 888 ff.; 1153 ff.

Die Darstellung von Farbstoffen nach diesem Schema hat die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zum Gegenstande eines Patentes[1]) gemacht. Zwei derselben, deren Bildungsweise sich aus den Formeln

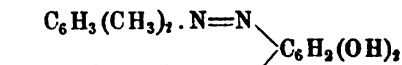


und



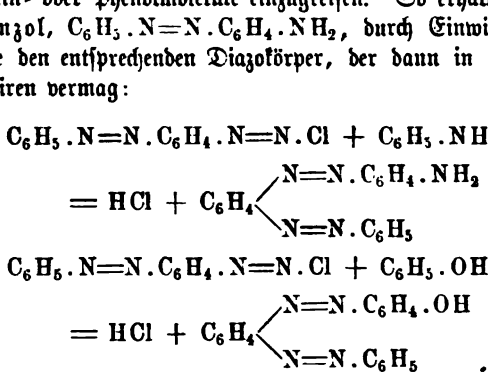
ergiebt, wurden von der genannten Firma als Säurebraun G resp. Säurebraun R in den Handel gebracht.

Dahin gehört ferner das Resorcinbraun[2]) derselben Gesellschaft:



aus Diazoxylolchlorid und Resorcingelb.

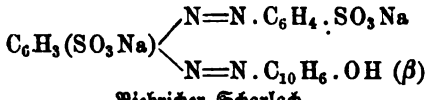
Die zweite Reaction wurde von Caro und Schraube entdeckt, und bildet gewissermaßen das Gegenstück zu der ersten. Sie besteht darin, daß die Amidoazokörper sich wie gewöhnliche Amine diazotiren lassen, und die so gebildeten Diazo-azoverbindungen befähigt sind, mit ihrer Diazogruppe von Neuem in Amin- oder Phenolmoleküle einzugreifen. So erhält man aus dem Amidoazobenzol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, durch Einwirkung von salpetriger Säure den entsprechenden Diazokörper, der dann in folgender Weise weiter zu reagiren vermag:



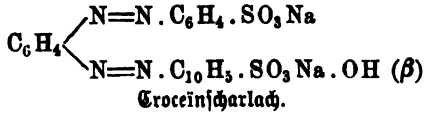
Falls die Verkettung zwischen dem Diazo-azokörper und einem primären Amin erfolgt, so daß die entstandene Disazoverbindung wieder eine NH_2-Gruppe enthält, so läßt diese sich von Neuem diazotiren, und giebt so zur Bildung von Trisazokörpern Veranlassung u. s. f. — Technische Anwendung hatte diese Klasse von complicirteren Azoverbindungen zunächst in zwei Vertretern gefunden:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 22 714 vom 8. November 1882. — [2]) D. R.-P. Nr. 18 861 vom 9. August 1881.



Biebricher Scharlach



Croceïnscharlach.

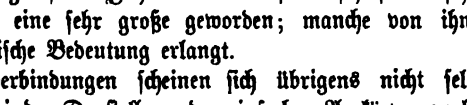
Ersterer wurde dargestellt durch Einwirkung der aus der Disulfosäure des Amidoazobenzols zu erhaltenden Diazo-Azoverbindung auf β-Naphtol; letzterer, mit dem ersteren isomer, durch Vereinigung der Diazo-Azobenzolmonosulfosäure mit der sogenannten Croceïnsulfosäure des β-Naphtols (siehe S. 1165 ff.).

Ein Versuch, auch Trisazokörper dieser Art in die Technik einzuführen, wurde von L. Paul gemacht [1]). Er erhielt beispielsweise durch Vereinigung von Diazo-Azobenzolchlorid mit Naphtionsäure den Disazokörper

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5(SO_3H)NH_2.$$

Derselbe bildet einen braunen Farbstoff.

Von Neuem diazotirt, läßt er sich weiter mit Phenolen und Naphtolen, resp. deren Sulfosäuren combiniren, wodurch blaurothe Trisazofarbstoffe entstehen, z. B.:



Neuerdings ist die Zahl der in den Patentschriften beschriebenen Dis- und Trisazokörper eine sehr große geworden; manche von ihnen haben hervorragende technische Bedeutung erlangt.

Disazoverbindungen scheinen sich übrigens nicht selten als Nebenproducte bei der Darstellung der einfachen Azokörper zu bilden [2]). Dies ist unschwer zu verstehen, denn die Umsetzung der Diazokörper mit Phenolen und Aminen ist doch nichts anderes als ein Substitutionsproceß, bei welchem der Diazorest an Stelle von Benzolwasserstoffatomen tritt. Dieser Substitutionsvorgang kann sich aber offenbar, wie jeder andere, auch auf mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig erstrecken.

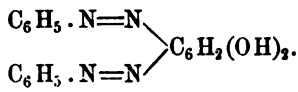
Eine solche Reaction ist specieller am Resorcin studirt worden [3]). Wird dasselbe mit Diazobenzolchlorid combinirt, so entsteht unter gewissen Umständen neben dem einfachen Benzolazoresorcin,

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_3(OH)_2$$

---

[1]) D. R.-P. Nr. 28 820 vom 13. December 1883. — [2]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 28, 2815 (1882); R. Meyer und H. Kreis, ibid. 16, 1329 (1883), siehe auch weiter unten. — [3]) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 876 (1884); v. Kostanecki, ibid. 21, 3114 (1888).

ein Benzoldisazoresorcin,

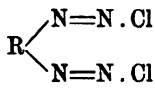


$$\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\Big\rangle C_6H_2(OH)_2.$$

Wie bei andern Substitutionsprocessen, hängt auch hier die Bildung des Biderivates, und die Menge, in welcher es auftritt, wesentlich von den äußeren Versuchsbedingungen ab. So war es v. Kostanecki möglich, die Operation so zu leiten, daß der Disazokörper zum Hauptproducte wird.

Uebrigens können dabei auch Isomeriefälle auftreten, von denen weiter unten die Rede sein wird.

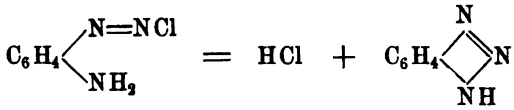
Bedeutend folgenreicher als die eben besprochenen Entdeckungen war die Auffindung einer Reihe von Disazofarbstoffen, welche dadurch entstehen, daß gewisse Diamidokörper bei der Diazotirung in Verbindungen der allgemeinen Formel



$$R\Big\langle\begin{matrix} N{=}N.Cl \\ N{=}N.Cl \end{matrix}$$

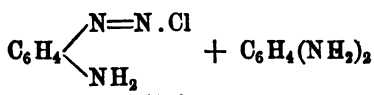
sogenannte Tetrazokörper übergehen, welche dann mit jeder ihrer beiden Diazogruppen in das Molekül eines Amins oder Phenols einzugreifen vermögen.

Die einfachsten Diamine lassen sich freilich nicht immer glatt diazotiren. So wurde schon S. 630 erwähnt, daß die o-Diamine durch salpetrige Säure in Körper vom Typus des Azimidobenzols (Amidoazophenylens) verwandelt werden; während die m-Diamine bei der gleichen Behandlung bekanntlich Triamidoazokörper liefern. Diese Vorgänge finden ihre einfachste Erklärung wohl in der Annahme, daß die salpetrige Säure zunächst diazotirend auf eine der beiden Amidogruppen wirkt, daß aber bei den o- und m-Diaminen die so entstandene Diazogruppe sich gleich weiter umsetzt, im Sinne der folgenden Gleichungen:



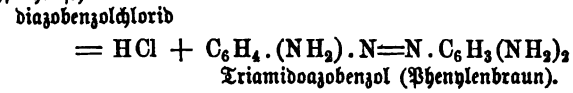
$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} N{=}NCl \\ NH_2 \end{matrix} = HCl + C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\Big\rangle N$$

Hypothetisches o-Amidodiazobenzolchlorid — Azimidobenzol



$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} N{=}N.Cl \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_4(NH_2)_2$$

Hypothetisches m-Amidodiazobenzolchlorid



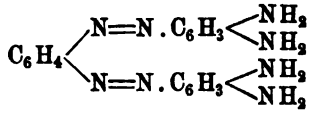
$$= HCl + C_6H_4.(NH_2).N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2$$

Triamidoazobenzol (Phenylenbraun).

Im ersteren Falle würde die anfänglich gebildete Diazogruppe auf die in demselben Molekül befindliche, unmittelbar benachbarte, noch intacte Amido-

gruppe einwirken; im zweiten Falle würde sie in ein noch nicht diazotirtes Molekül des Metadiamins eingreifen.

Gestützt auf die näheren Verhältnisse bei der Bildung des Phenylenbrauns hat übrigens G. Schultz [1]) die Ansicht ausgesprochen, der Körper sei kein einfaches Triamidoazobenzol, sondern vielmehr ein Disazofarbstoff,



Ein solcher Körper würde entstehen, indem die beiden Amidgruppen eines Moleküls m-Phenylendiamin diazotirt werden und dann in je ein zweites und drittes Molekül m-Phenylendiamin eingreifen. — Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von L. Gattermann und Küchle [2]) existirt sowohl der einfache wie der Disazokörper; die neueren Handelsmarken enthalten nur wenig des ersteren. Dieser zieht nur auf tannirter Baumwolle, während der Disazofarbstoff auch ungebeizte Baumwolle kräftig anfärbt.

Dem Triamidoazobenzol aus m-Phenylendiamin kommt nach seiner Bildung die Formel

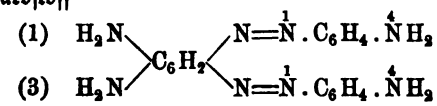
$$C_6H_4 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{2,4}{N}H_2)_2$$

zu. Eine isomere Verbindung

$$C_6H_4 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{2,4}{N}H_2)_2$$

entsteht nach einem Patente der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [3]) durch Diazotiren von 1 Mol. p-Nitranilin, $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$, Combiniren mit 1 Mol. m-Phenylendiamin und Reduction des so gebildeten Diamidonitroazobenzols mit Schwefelalkali. Das salzsaure Salz der Farbbase erzeugt auf tannirter Baumwolle violette bis schwarzbraune Töne.

Einen, dem Hauptbestandtheil des heutigen Phenylenbrauns isomeren braunen Disazofarbstoff



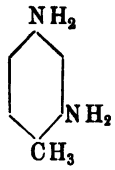
erhielt ferner K. Oehler in Offenbach [4]) durch Einwirkung von 2 Mol. diazotirtem p-Amidoacetanilid auf 1 Mol. m-Phenylendiamin und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppen [5]). Er wird unter dem Namen Lederbraun in den Handel gebracht. (Diese Bezeichnung wird übrigens auch zuweilen für das gewöhnliche Phenylenbraun gebraucht.)

Die Möglichkeit, auch Verbindungen vom Typus des m-Phenylendiamins zu diazotiren und mit Phenolen oder Aminen zu paaren, zeigte zuerst O. Wallach [6]). Er ermöglichte dieses durch einen Kunstgriff, welcher darin

---

[1]) Chemie des Steinkohlentheers 2, 193. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) D. R.-P. Nr. 64 434 vom 25. März 1892. — [4]) D. R.-P. Nr. 57 429 vom 30. November 1890. — [5]) Siehe das Folgende. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 2825 (1882).

bestand, vor der Einwirkung der salpetrigen Säure die eine der beiden Amidogruppen gegen den Angriff dieses Reagens durch Einführung einer später leicht wieder abzuspaltenden Atomgruppe zu schützen. So wurde das gewöhnliche, dem m-Phenylendiamin entsprechende Toluylendiamin



zunächst in das Monoacetylderivat

$$C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH . C_2H_3O \end{cases}$$

verwandelt, dessen eine Amidogruppe sich nun ganz normal diazotiren, und darauf mit 1 Mol. Phenol combiniren ließ:

$$C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} N{=}N . C_6H_4 . OH \\ NH . C_2H_3O \end{cases}$$

Die Acetylgruppe wurde darauf durch Erhitzen mit Salzsäure wieder abgespalten, wobei die Verbindung

$$C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} N{=}N . C_6H_4 . OH \\ NH_2 \end{cases}$$

resultirte. Diese ließ sich nun zum zweiten Male diazotiren, und darauf mit einem zweiten Phenolmolekül combiniren. Die so erhaltene Verbindung

$$C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} N{=}N . C_6H_4 . OH \\ N{=}N . C_6H_4 . OH \end{cases}$$

ist ein wahrer Meta-Disazokörper.

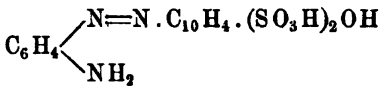
Bald darauf erhielt R. Nietzki[1]) ganz analoge Verbindungen aus dem Para-Amido-Acetanilid, $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH . C_2H_3O \end{cases}$

Dieser Körper läßt sich ohne Schwierigkeit diazotiren und dann combiniren. Mit β-Naphtoldisulfosäure giebt er den scharlachrothen Farbstoff

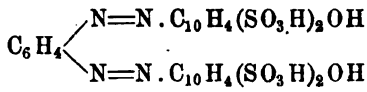
$$C_6H_4 \begin{cases} N{=}N . C_{10}H_4(SO_3H)_2OH \\ NH . C_2H_3O \end{cases}$$

Aus diesem wurde die Acetylgruppe abgespalten und dadurch ein bordeauxrother Farbstoff

[1]) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. 17, 343 (1884).

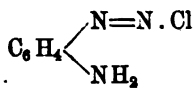


erhalten. Dieser, von Neuem diazotirt, und mit einem zweiten Molekül β-Naphtoldisulfosäure vereinigt, liefert dann den Disazokörper



Derselbe erregte, abgesehen von seiner interessanten Bildungsweise, besondere Aufmerksamkeit durch seine reinblaue Farbe, während damals nur Azokörper von gelber, brauner oder rother Farbe bekannt waren. Seiner praktischen Anwendung stand aber seine große Lichtempfindlichkeit entgegen. — Immerhin ist diese Verbindung als Vorläufer der in neuester Zeit auf anderem Wege erhaltenen und sehr werthvollen blauen Azofarbstoffe anzusehen; die letzteren gehören alle der Classe der Dis- oder Trisazoverbindungen an.

Disazofarbstoffe aus Paradiaminen waren übrigens schon früher von Grieß und Caro erhalten [1]), aber nicht bekannt gemacht. Bei ihren Versuchen hatte sich gezeigt, daß in der Parareihe die Acetylirung der einen Amidogruppe gar nicht einmal erforderlich ist, vielmehr das p-Phenylendiamin sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durch 1 Mol. salpetrige Säure in den Diazokörper



überführen läßt, der dann zur Darstellung derselben Farbstoffe benutzt werden kann, welche Nietzki auf dem Umwege über die Acetylverbindung erhalten hatte.

Demnach kann nun die Umsetzung der drei Reihen von Diaminen mit salpetriger Säure [2]) in folgende Sätze zusammengefaßt werden:

o-Diamine werden in Azimidokörper verwandelt;
m-Diamine geben Farbstoffe vom Typus des Phenylenbraun;
p-Diamine lassen sich normal diazotiren.

Der letztere Umstand ist wohl auf zwei Ursachen zurückzuführen: erstens die größere Entfernung der in p-Stellung befindlichen Amidgruppen, welche verhindert, daß eine Diazotirung der einen zu einem Eingriffe in die andere führt, wie er sich bei den Orthodiaminen sogleich vollzieht; zweitens die geringe Neigung der Paradiamine überhaupt, sich mit Diazokörpern zu vereinigen, welche auf Gesetzmäßigkeiten beruht, die später besprochen werden sollen.

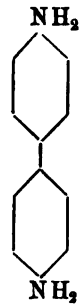
Unter den Farbstoffen, welche aus der Combination von Tetrazokörpern mit Aminen und Phenolen hervorgehen, haben zuerst einen durchgreifenden praktischen Erfolg die Derivate des Benzidins errungen. Der erste derselben, das Congoroth, wurde im Jahre 1884 von P. Böttiger aus Tetrazo-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 603 (1884). — [2]) Siehe S. 630.

diphenyl und Naphtionsäure dargestellt. Das Benzidin oder p-Diamidodiphenyl

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} =$$



läßt sich glatt diazotiren und liefert mit salpetriger Säure das Tetrazodiphenylchlorid,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.Cl \end{array}$$

Tetrazodiphenylchlorid

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.Cl \end{array} + 2\,C_{10}H_6.SO_3Na.\overset{\alpha}{N}H_2$$

Tetrazodiphenylchlorid 2 Mol. naphtionsaures Natron

$$= \begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.\overset{\alpha}{N}H_2 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.\overset{\alpha}{N}H_2 \end{array} + 2\,HCl$$

Congo.

Wie mit Naphtionsäure, so läßt sich das Tetrazodiphenylchlorid auch mit andern Aminen und Phenolen combiniren; und wie das Benzidin, so können auch andere, analog constituirte Diamine, wie das homologe o-Tolidin zum Ausgangspunkte ähnlicher Disazokörper verwendet werden. So wird z. B. das Benzopurpurin 4 B

$$\begin{array}{l} C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \end{array}$$

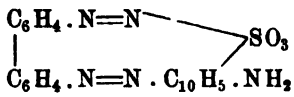
aus o-Tolidin und Naphtionsäure erhalten.

Die Möglichkeit, die beiden Amidgruppen der Diamine vom Typus des Benzidins zu diazotiren, setzt uns aber ferner in den Stand, Azofarbstoffe gemischten Charakters darzustellen, wie z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.OH. \end{array}$$

Dieser Körper, das sogenannte Congo-Corinth wird erhalten, indem man Tetrazodiphenylchlorid mit 1 Mol. naphtionsaurem Natron und 1 Mol. naphtolsulfosaurem Natron combinirt.

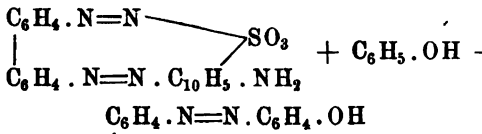
Bemerkenswerth ist, daß man bei dieser Reaction das Auftreten unlöslicher Zwischenproducte beobachtet hat[1]), welche sich bilden, wenn man auf die Tetrazoverbindung zunächst nur 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure einwirken läßt. So entsteht aus Tetrazodiphenylchlorid und 1 Mol. Naphtionsäure der Körper

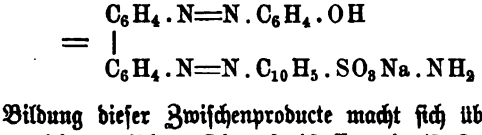


welcher seiner Constitution nach als das Anhydrid einer Diazosulfosäure — entsprechend der Diazobenzolsulfosäure — erscheint, und sich in der That auch als solches verhält. Kocht man ihn mit Wasser, so wird er unter Stickstoffentwickelung in

verwandelt; beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Trägt man ein solches Zwischenproduct in die alkalische Lösung eines Phenols, oder einer Amido- bezw. Phenolsulfosäure ein, so bildet sich fast momentan der entsprechende Disazofarbstoff, z. B.:





Die Bildung dieser Zwischenproducte macht sich übrigens auch bei der Darstellung nicht gemischter Disazofarbstoffe mittelst Tetrazodiphenylchlorids dadurch bemerkbar, daß die Farbstoffbildung eine gewisse Zeit erfordert.

Die hier besprochenen Farbstoffe zogen sogleich nach der Entdeckung der ersten Vertreter der Gruppe die Aufmerksamkeit durch ihr Verhalten gegen die Textilfasern auf sich. Sie zeigten nämlich, im Gegensatze zu den meisten andern Farbstoffen, eine specifische Anziehungskraft für die Pflanzenfasern, insbesondere die Baumwolle, welche viele von ihnen direct, ohne Mitwirkung eines Beizstoffes — meist in alkalischer Lösung — zu färben vermögen. Diese werden deshalb wohl auch als „substantive Baumwollfarbstoffe" bezeichnet.

Sehr bemerkenswerth ist, daß von den isomeren Diamidodiphenylen nur das Benzidin mit Phenolen und Aminen brauchbare substantive Azofarbstoffe liefert. Man kennt jetzt vier solche Körper:

---

[1]) Lange, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 1697 (1886); Martius, ibid. 1755.

die beiden Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt und zugleich der Diphenylkern nitrirt. Die durch die obige Formel gegebene symmetrische Vertheilung der Nitrogruppen ist hypothetisch, aber wohl sehr wahrscheinlich.

Ueber Nitroderivate des Diphenylamins siehe dieses Werk S. 613.

Andere Nitrokörper, wie z. B. die Nitroderivate des Malachitgrüns und die Nitroalizarine, sind nicht an dieser Stelle, sondern bei den nichtnitrirten Muttersubstanzen zu besprechen, da ihr Farbstoffcharakter nicht durch die Anwesenheit der Nitrogruppe bedingt, sondern durch dieselbe nur modificirt wird.

Azofarbstoffe[1]).

Wohl kein Gebiet der Farbenchemie hat in der letzten Zeit so außerordentlich an Ausdehnung gewonnen, wie das der Azofarbstoffe. Ganze Klassen neuer Glieder dieser wichtigen Gruppe wurden entdeckt, von denen viele ein so eigenartiges Verhalten zu den Textilfasern zeigen, daß sie geradezu umwälzend auf die Technik der Färberei gewirkt haben. — Auch die Kenntniß von der chemischen Natur der Azokörper ist durch eine Reihe wichtiger Untersuchungen sehr erweitert und vertieft worden.

Schon in den früheren Abschnitten dieses Werkes (s. S. 908 ff.) wurden Verbindungen erwähnt, welche dadurch eine besondere Stellung einnehmen, daß sie in ihrem Molekül die Azogruppe —N=N— nicht nur einmal, sondern mehrmals enthalten. Je nach der Anzahl der vorhandenen Azogruppen werden diese Körper als Dis-, Tris- ꝛc. Azoverbindungen bezeichnet. Ihre Zahl war damals noch eine sehr beschränkte. Wesentlich zwei Reactionen waren es, welche zu ihrer Bildung führten, und zwei verschiedene Typen solcher complicirterer Azokörper gingen aus denselben hervor. Der erste der beiden Processe, welcher schon vor längerer Zeit von Grieß entdeckt worden war, beruht darauf, daß Oxy- oder Amidoazokörper sich gegenüber den Diazoverbindungen ganz wie gewöhnliche Phenole bezw. Amine verhalten, und demnach befähigt sind, sich mit jenen noch einmal zu verketten; z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5.N{=}N.NO_3} + \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_4(OH).N{=}N.C_6H_5}$$

$$= HNO_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH,$$

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5.N{=}N.Cl} + \underset{\text{Chrysoïdin}}{C_6H_3(NH_2)_2.N{=}N.C_6H_5}$$

$$= HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NH_2)_2.$$

[1]) Siehe dieses Werk S. 711 ff.; S. 888 ff.; 1153 ff.

verbindungen überführen lassen, welche sich mit Aminen und Phenolen, sowie deren Sulfosäuren zu Disazofarbstoffen vereinigen. Aber während die vom Benzidin sich ableitenden Farbstoffe als substantive Baumwollfarbstoffe eine hervorragende technische Bedeutung besitzen, geht den Naphtidinfarbstoffen die Fähigkeit, die ungebeizte Baumwollfaser anzufärben, fast ganz ab; die Farbstoffe des Diamidophenylnaphtalins stehen in dieser Hinsicht, ebenso wie in ihrer Zusammensetzung, zwischen den Benzidin- und Naphtidinderivaten; sie zeigen zwar einige Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, stehen aber sowohl hierin, als auch in der Reinheit der Färbung den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen bedeutend nach [1]).

Außer dem Benzidin und dem homologen o-Tolidin erwies sich noch eine ganze Reihe von Diaminen als befähigt zur Bildung von Farbstoffen, welche sich direct mit der Baumwollfaser verbinden können. Es sind zunächst noch Derivate des Benzidins selbst, wie das eben schon erwähnte o-Dianisidin:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . O\overset{3}{C}H_3 . N\overset{4}{H}_2 \\ 1 \; | \\ C_6H_3 . O\overset{3}{C}H_3 . N\overset{4}{H}_2 \end{array}$$

ein zweifach methoxylirtes Benzidin.

Dieses liefert mit 2 Mol. Naphtionsäure das Benzopurpurin 10 B:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . OCH_3 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . N\overset{\alpha}{H}_2 \\ | \\ C_6H_3 . OCH_3 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . N\overset{\alpha}{H}_2 \end{array}$$

Mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. der α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile und Winther giebt es den gemischten Azofarbstoff:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . OCH_3 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . N\overset{\alpha}{H}_2 \\ | \\ C_6H_3 . OCH_3 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . \overset{\alpha}{O}H \end{array}$$

das sogenannte Azoviolett.

Auch unsymmetrische Benzidinderivate haben als Componenten von substantiven Baumwollfarbstoffen Verwendung gefunden, z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 \end{array}$$

Diamidophenyltolyl

Dieses combinirt sich mit Naphtionsäure zu

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . CH_3 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \end{array}$$

„Directroth"

---

[1]) R. Nietzki und R. Zehnther, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 143 (1883).

Ferner:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

Aethoxybenzidin.

Dieses giebt z. B. mit 2 Mol. 1,4-α-Naphtolmonosulfosäure das Diaminblau 3R:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . OH \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . OH \end{array}$$

Dem Benzidin nahe steht das Diamidostilben:

$$\begin{array}{l} (1)\ CH . C_6H_4 . NH_2\ (4) \\ \| \\ (1)\ CH . C_6H_4 . NH_2\ (4) \end{array}$$

Auch diese Verbindung enthält die beiden Amidgruppen in Parastellung gegenüber dem, die beiden Benzolkerne verbindenden Aethylenrest.

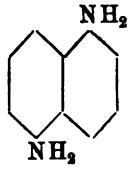
Derselbe läßt sich in eine Tetrazoverbindung überführen, welche z. B. mit 2 Mol. Naphtionsäure das Stilbenroth G:

$$\begin{array}{l} CH . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \\ \| \\ CH . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \end{array}$$

liefert. Besonders die Derivate der Diamidostilbensulfosäure sind unter den substantiven Baumwollfarbstoffen ziemlich zahlreich vertreten, z. B. das Hessischpurpur, eine Combination der genannten Säure mit 2 Mol. β-Naphtylamin:

$$\begin{array}{l} CH . C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_{10}H_6 . \overset{\beta}{N}H_2 \\ \| \\ CH . C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_{10}H_6 . \overset{\beta}{N}H_2 \end{array}$$

Ferner ist hier zu nennen das 1,5-Naphtylendiamin:



Auch dieses läßt sich glatt diazotiren, und liefert z. B. mit 2 Mol. Naphtionsäure das Naphtylenroth [1]):

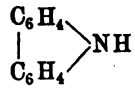
$$C_{10}H_6 \begin{cases} N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \\ N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \end{cases}$$

welches ungebeizte Baumwolle in kochendem alkalischen Bade direct anfärbt.

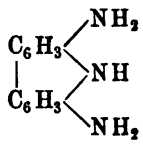
---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 39954 vom 9. November 1886.

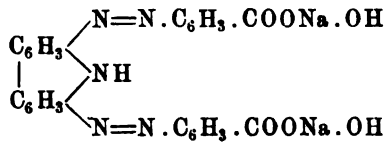
Ferner ist neuerdings das Carbazol:



zum Ausgangspunkte für die Darstellung von Azofarbstoffen gemacht worden. Das Diamidocarbazol:

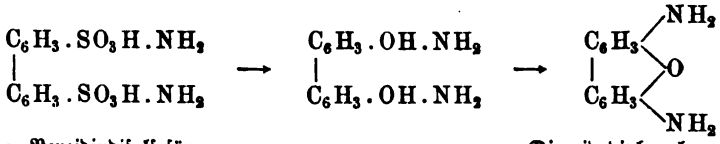


liefert mit Salicylsäure Carbazolgelb [1]), einen substantiven Baumwollfarbstoff von der Formel:



Auf indirectem Wege wurde neuerdings ein isomeres Diamidocarbazol erhalten, welches mit Salicylsäure gleichfalls einen substantiven Farbstoff giebt; siehe darüber unten S. 1257.

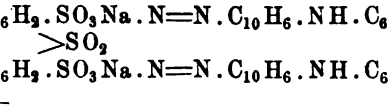
Den Diamidocarbazolen entsprechend zusammengesetzt ist das Diamidodiphenylenoxyd. Dasselbe wird aus der m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten, indem man sie in die Hydrazoverbindung überführt und diese der Benzidinumlagerung unterwirft. Es entsteht so zunächst eine o-Benzidindisulfosäure, deren Sulfogruppen sich durch Erhitzen mit starker Natronlauge durch Hydroxyl ersetzen lassen. Dabei findet aber Wasserabspaltung statt:



o-Benzidindisulfosäure — Diamidodiphenylenoxyd.

Auch dieser Körper, sowie seine Homologen, kann zur Darstellung von Disazofarbstoffen verwendet werden [2]).

Eine gewisse Analogie mit diesen Körpern zeigt die Formel des Sulfonazurin:



---

[1]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 46 433 v. 23. August 1888. — [2]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 48 709 vom 24. März 1889; Nr. 50 140 vom 9. Mai 1889; Nr. 54 154 vom 12. Mai 1889.

welches durch Diazotiren der Benzidinsulfondisulfosäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_2.SO_3Na.NH_2 \\ | \quad >SO_2 \\ C_6H_2.SO_3Na.NH_2 \end{array}$$

und Combination der erhaltenen Tetrazoverbindung mit dem Phenyl-β-Naphtylamin:

$$C_{10}H_7.\overset{\beta}{N}H.C_6H_5$$

bereitet wird. — Ferner das Baumwollbordeaux [1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ C{=}N.OH \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} C{=}N.OH \\ N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \end{cases} \end{array}$$

Zu seiner Darstellung wird Diamidodiphenylenketon:

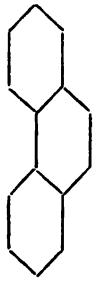
$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ CO \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} CO \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

mittelst Hydroxylamin in das Ketoxim

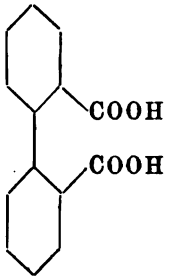
$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ C{=}NOH \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} C{=}NOH \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

und dieses in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche dann mit Naphtionsäure combinirt wird.

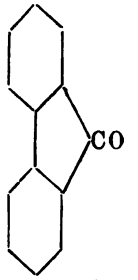
Zum Diamidodiphenylenketon gelangt man auf einem ziemlich weiten Wege vom Phenanthren. Dieses giebt bei der Oxydation nach einander Phenanthrenchinon und Diphensäure, und letztere liefert bei der Destillation mit Kalk das Diphenylenketon [2]):



Phenanthren



Diphensäure



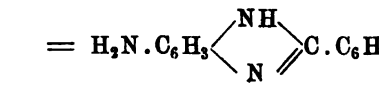
Diphenylenketon.

[1]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 52596 v. 13. Decbr. 1889. — [2]) Fittig und Schmitz, Liebig's Annalen der Chemie 193, 217.

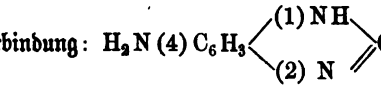
Das Keton läßt sich in ein Dinitroderivat überführen, welches dann bei der Reduction den bereits formulirten Diamidokörper liefert [1]).

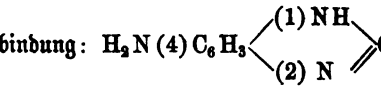
Ein anderes neues Ausgangsmaterial für die Darstellung substantiver Baumwollazofarbstoffe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [2]) aus dem Benzanilid, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$. Dasselbe giebt durch Behandeln mit starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat ein Trinitroderivat, und dieses durch Reduction ein Triamin. Beim Erhitzen des letzteren entsteht dann unter Abspaltung von Wasser eine Anhydrobase, das m-p-Diamidophenylbenzimidazol:

$$C_6H_3.NH_2.NH_2.NH.CO.C_6H_4.NH_2 - H_2O$$



Ein der vorigen Base isomeres p-Diamidophenylbenzimidazol erhielt dieselbe Firma [3]) durch energisches Nitriren des p-Nitrobenzanilid, $C_6H_4.NO_2.NH.CO.C_6H_5$, Reduction der dadurch zunächst entstehenden Trinitroverbindung und Erhitzen des erhaltenen Triamins im Vacuum auf 250°. Die nähere Constitution der beiden Verbindungen wird folgendermaßen angenommen:

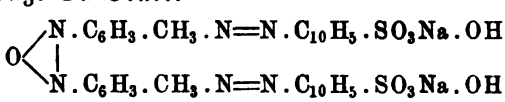




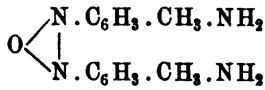
Beide geben sie nach Ueberführung in die Tetrazoverbindung substantive Azofarbstoffe, welche weniger säureempfindlich sind als die Congofarbstoffe; diejenigen der p-Verbindung sind lebhafter und von blauerem Ton, als die der m-p-Base.

Endlich sind hier noch einige mehr vereinzelt stehende Körper zu nennen, welche sich aber immerhin als eigenthümliche Typen substantiver Baumwollfarbstoffe darstellen.

Das Rouge St. Denis:



wird erhalten aus dem Diamidoazoxytoluol:



[1]) G. Schultz, Liebig's Annalen der Chemie 203, 103. — [2]) D. R.-P. Nr. 68 237 vom 13. Mai 1892. — [3]) D. R.-P. Nr. 70 862 vom 31. Juli 1892; D. R.-P. Nr. 70 983 vom 20. October 1892.

durch Diazotiren und Vereinigen mit der α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile und Winther.

Salmroth:

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ NH.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \end{cases}$$

und Baumwollgelb:

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \\ NH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \end{cases}$$

sind Harnstoffderivate des p-Phenylendiamins. Dasselbe wird zunächst in die Acetylverbindung

$$p{-}C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_2H_3O \end{cases}$$

übergeführt, diese diazotirt und mit Naphtionsäure resp. Salicylsäure combinirt. Es entstehen so die Verbindungen

$$C_2H_3O.NH.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2$$

resp.

$$C_2H_3O.NH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH.$$

Wird aus diesen die Acetylgruppe abgespalten, so erhält man:

$$NH_2.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2$$

und

$$NH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH;$$

diese beiden Körper liefern dann durch Behandlung mit Phosgen die beiden obigen Farbstoffe:

$$COCl_2 + 2NH_2.C_6H_4.N{=}N.X$$
$$= 2HCl + CO\begin{cases} NH.C_6H_4.N{=}N.X \\ NH.C_6H_4.N{=}N.X \end{cases}$$

Baumwollponceau:

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_2.N{=}N.C_{10}H_4(SO_3Na)_2.OH \\ C_6H_2(CH_3)_2.N{=}N.C_{10}H_4(SO_3Na)_2.OH \end{cases}$$

ist ein Azofarbstoff der Triphenylmethanreihe. Es wird aus dem Diamidodixylylphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_2.NH_2 \\ C_6H_2(CH_3)_2.NH_2 \end{cases}$$

erhalten durch Ueberführung in die Tetrazoverbindung und Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R.

Die Verkettungsfähigkeit aromatischer Diamine ist mit der Bildung von Disazokörpern nicht erschöpft; auch Verbindungen, welche drei und selbst vier Azogruppen enthalten, lassen sich mittelst derselben erzeugen. So erhält man aus Tetrazodiphenyl durch Combination einerseits mit Salicylsäure, andererseits mit Resorcin zunächst den gemischten Disazokörper

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 . OH . COONa \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3(OH)_2 \end{array}$$

welcher sich mit 1 Mol. Diazonaphtionsäure zu dem Trisazofarbstoff,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 . OH . COONa \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_6H_2(OH)_2 . N{=}N . C_{10}H_6 . SO_3Na \end{array}$$

vereinigt. Derselbe wird von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) als Congobraun R in den Handel gebracht. — Durch Einwirkung von Diazonaphtionsäure auf Phenylenbraun erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) das Benzobraun B:

$$C_6H_4 \begin{cases} N{=}N . C_6H_2(NH_2)_2 . N{=}N . C_{10}H_6 . SO_3Na \\ N{=}N . C_6H_2(NH_2)_2 . N{=}N . C_{10}H_6 . SO_3Na \end{cases}$$

u. s. f.

Die Färbungen dieser complicirten Verbindungen werden mit steigendem Molekulargewicht immer tiefer, so daß man schließlich zu schwarzen Farbstoffen gelangt, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . OH \\ | \\ C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_{10}H_6 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . OH \end{array}$$

Benzoschwarzblau G[3])

Hierher gehört auch das von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[4]) in den Handel gebrachte Diamingrün:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 . OH . COONa \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_2(SO_3Na)_2 . OH . NH_2 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 \end{array}$$

welches durch Vereinigung von 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit der sogenannten Amidonaphtoldisulfosäure H, Combination dieser Verbindung mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und Verkettung der noch frei bleibenden Diazogruppe mit Salicylsäure erhalten wird. Es färbt Wolle und Baumwolle direct dunkelolivgrün.

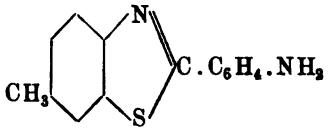
Unter den substantiven Baumwollfarbstoffen sind hier auch noch einige schwefelhaltige Körper aufzuführen, welche besonders dadurch merkwürdig

---

[1]) D. R.-P. Nr. 46 238 vom 23. Juni 1888. — [2]) D. R.-P. Nr. 46 804 vom 10. November 1887. — [3]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 44 779 vom 10. Jan. 1887. — [4]) Chem. Zeitung S. 1804 (1892).

sind, daß sie auf der Faser selbst erst erzeugt werden. Zu ihrer Darstellung dient das Primulin, ein gelber, die Baumwolle direct färbender Farbstoff, welcher sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen combiniren läßt. Hierdurch entstehen je nach der Natur des Phenols bezw. Amins verschiedene rothe, braune oder violette Farbstoffe, welche unmittelbar auf der Faser haften.

Das Primulin, von dem noch an anderer Stelle die Rede sein wird, ist die Sulfosäure einer Base — der sogenannten Primulinbase — welche durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhalten wird. Seine Muttersubstanz ist das Dehydrothiotoluidin



welches den fünfgliedrigen Thiazolring enthält; dieser ist vermuthlich der Träger der Farbwirkung.

Das Primulin wurde 1888 von Green entdeckt und zur Erzeugung von Azofarbstoffen direct auf der Baumwollfaser — sogenannten Ingrainfarben — verwendet. Auch unter anderen Namen, wie Thiochromogen, Polychromin u. s. w. wurde es von verschiedenen Fabriken in den Handel gebracht.

Das Primulin färbt Baumwolle direct hellgelb; wird die so gefärbte Faser in ein angesäuertes Nitritbad gebracht, so wird das Primulin, welches eine primäre Amidgruppe enthält, diazotirt. Hierauf folgt ein alkalisches Bad eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure, und dadurch die Bildung des Azofarbstoffes auf der Faser. Mit Resorcin wird so eine gelbrothe, mit β-Naphtol eine dunkelrothe Färbung erzielt. — (Einige dem Primulin nahestehende Azofarbstoffe werden auch in Substanz dargestellt und in der Färberei verwendet; siehe darüber in dem Kapitel Thiazolfarbstoffe.)

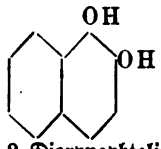
Noch in anderer Richtung hat die Technik der Azofarbstoffe eine Bereicherung erfahren, welche für die Färberei und den Stoffdruck von Wichtigkeit ist. Es wurde nämlich eine ganze Anzahl von Azokörpern entdeckt, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, mit den metallischen Beizen gefärbte Lacke zu bilden, die sich als solche auf den Textilfasern befestigen lassen. Diese Fähigkeit kommt zunächst solchen Verbindungen zu, welche zwei OH- oder eine OH- und eine NH_2-Gruppe enthalten; und zwar wurde hier, wie auf anderen Gebieten der Farbenchemie, die Erfahrung gemacht, daß die Beizenfärbung an die o-Stellung der genannten Gruppen geknüpft ist.

So erhielt O. N. Witt[1]) durch Vereinigung von Brenzkatechin, 1,2 - $C_6H_4(OH)_2$, mit Diazobenzol das Benzolazobrenzkatechin, C_6H_5.

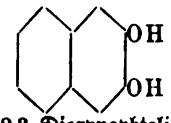
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 1072, 1908 (1893).

$N{=}N.C_6H_3(OH)_2$ als einen in Wasser schwer löslichen Körper, welcher mit Thonerde gebeizte Baumwolle goldgelb, mit Eisen oder Chrom gebeizte graubraun anfärbt. In analoger Weise vereinigen sich auch das 1,2-Dioxynaphtalin oder β-Naphtohydrochinon und dessen Sulfosäure [1]), sowie das 2,3-Dioxynaphtalin [2])



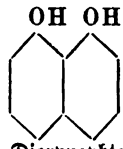
1,2-Dioxynaphtalin



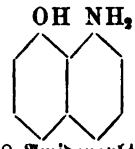
2,3-Dioxynaphtalin

mit Diazokörpern zu beizenfärbenden Azofarbstoffen. Beispielsweise färbt der Körper $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5(\overset{1.2}{O}H)_2$ mit Thonerde gebeizte Baumwolle röthlichviolett, mit Chrom gebeizte Baumwolle tiefviolett. Aus Diazosulfosäuren und β-Naphtohydrochinon erhält man wasserlösliche Wollfarbstoffe, z. B. mittelst der Diazosulfanilsäure den Körper $C_6H_4.SO_3H.N{=}N.C_{10}H_5(\overset{1.2}{O}H)_2$. Derselbe färbt ungebeizte Wolle gelbroth; Wolle, welche vorher mit Alaun angesotten wurde, aus siedendem Bade grauroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle dagegen tiefrothviolett. Die Färbungen sind walkecht. — Das 2,3-Dioxynaphtalin giebt durch Combination mit Amidoazobenzolmonosulfosäure den Körper $C_6H_4.SO_3H.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5(\overset{2.3}{O}H)_2$, welcher auf chromirter oder mit Thonerde gebeizter Wolle walkechte braunrothe Färbungen erzeugt.

Aehnlich wie bei anderen Reactionen hat sich auch hinsichtlich der Bildung „beizenziehender" Farbstoffe die Peristellung in der Naphtalinreihe der o-Stellung als gleichwerthig erwiesen. Hier kommen die beiden Körper

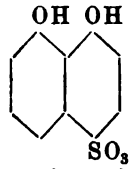


1,8-Dioxynaphtalin



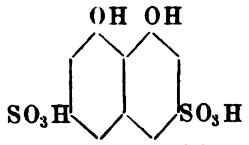
1,8-Amidonaphtol

und deren Sulfosäuren in Betracht. Von letzteren sind zu nennen:

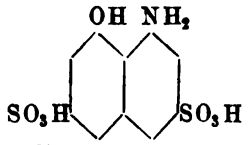


Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

[1]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3154 (1891); D. R.-P. Nr. 49 872 vom 30. Mai 1889; Nr. 49 979 vom 3. Februar 1889. — [2]) P. Friedländer und S. v. Zakrzewski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 761 (1894) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 57 525 vom 3. August 1890; Nr. 62 947 vom 25. Januar 1891.



Dioxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6-Chromotropsäure



Amidooxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6.

Eine ganze Reihe von Patenten wurde auf die Darstellung solcher Farbstoffe ertheilt. So stellte die Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) durch Combination der Diazonaphtionsäure u. a. Naphtylaminsulfosäuren mit 1,8-Dioxynaphtalin eine ganze Reihe von einfachen Azofarbstoffen wie $C_{10}H_6 . SO_3H . N{=}N . C_{10}H_5(OH)_2$ dar, welche chromgebeizte Wolle violett bis schwarz färben. Zahlreiche Dis- und Trisazokörper von ähnlichen Eigenschaften erhalten ferner die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]), indem sie die verschiedensten Amidosulfosäuren diazotiren, sie darauf mit α-Naphtylamin combiniren, den so entstandenen Azofarbstoff von Neuem diazotiren, und ihn dann mit einer der genannten Sulfosäuren vereinigen, z. B.

$$C_6H_4(SO_3H)N{=}N . C_{10}H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3H . (OH)_2.$$

Die Mehrzahl dieser Producte färbt die mit Chrom gebeizte Wolle in tief blauvioletten oder blaugrünen bis schwarzen [3]) Tönen.

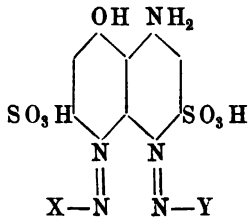
Von besonderem Interesse ist ferner eine Reihe hierhergehöriger Farbstoffe, welche wegen ihrer eigenthümlichen Anwendung in der Färberei mit dem Namen Chromotrope belegt worden sind [4]). Sie leiten sich von der Dioxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6 (Chromotropsäure) ab, und können sowohl als Säure wie als Beizenfarbstoffe verwendet werden. Färbt man sie in saurem Bade, ohne Anwendung einer Beize auf Wolle, so erhält man fuchsin- bis scharlachrothe Töne; giebt man dann nachträglich ein Metallsalzbad, so werden diese ursprünglichen Färbungen, je nach der Natur der Beize, vollkommen verändert. Mit Kupfervitriol werden so braunrothe bis dunkelrothviolette Färbungen erhalten; mit Alaun bläuliches Fuchsin- bis Bordeauxroth; mit Chromalaun „Prune"; mit Kaliumdichromat tief schwarze, blau-, violett- und grünschwarze Färbungen. Dieselben zeichnen sich durch große Echtheit aus. — Auch im Stoffdruck können die Chromotrope angewendet werden.

Ferner ist hier eine Anzahl von Farbstoffen anzuschließen, welche L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. erhielten, indem sie auf die Amidooxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6 nach einander verschiedene Diazo-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 51559 vom 30. April 1889; Nr. 52958 vom 8. Juni 1889. — [2]) D. R.-P. Nr. 61707 vom 8. October 1889; Nr. 62945 vom 27. Juli 1890; Nr. 66021 vom 25. März 1891; Nr. 66688 vom 14. Juli 1891; Nr. 66693 vom 17. December 1891; Nr. 67829 vom 18. August 1889; Nr. 70659 vom 25. Mai 1892 ꝛc. — [3]) Dahin gehören das sogenannte Victoriaschwarz und ähnliche Producte. — [4]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 67563 vom 11. Mai 1890.

verbindungen abwechselnd in saurer und in alkalischer Lösung einwirken ließen [1]). Offenbar tritt in saurer Lösung der Diazorest nur in den amidirten Benzolkern, in alkalischer dagegen in den hydroxylirten, so daß den fraglichen Farbstoffen die allgemeine Formel



zu ertheilen sein wird. Sie geben auf Wolle dunkelblaue bis dunkelgrüne Töne von bedeutender Echtheit, und lassen sich mit Chrombeize fixiren.

Eine andere Gruppe beizenfärbender Azokörper wurde von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) mittelst der Amidosalicylsäure, $C_6H_4.COOH.OH.NH_2$, und ähnlich constituirter Amidoortho-oxycarbonsäuren dargestellt. Diazotirt man die genannte Säure und combinirt sie z. B. mit α-Naphtylamin, so erhält man den Amidoazokörper $C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}OOH.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$; dieser von Neuem diazotirt und mit den üblichen Componenten gekuppelt, giebt dann einen Disazokörper, z. B.:

$$C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}OOH.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2.$$

Die so erhaltenen Verbindungen geben besonders mit Chrombeizen sehr widerstandsfähige Lacke. Man hatte zuerst vermuthet, daß die Orthostellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppe die Ursache dieser Erscheinung sei. Diese Annahme erwies sich später als irrig, mindestens als zu weit gehend, da auch die Amido-p-Oxybenzoësäure, $C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{C}OOH.NH_2$ ähnliche beizenziehende Disazofarbstoffe ergab. Immerhin ist deren Färbevermögen etwas schwächer, als das der entsprechenden Salicylsäurederivate. Man muß aber annehmen, daß die Verwandtschaft zu den Metallbeizen bei diesen Körpern wesentlich durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe bedingt ist, und in der That erwiesen sich schließlich auch die Amidobenzoësäuren, $C_6H_4.COOH.NH_2$, befähigt, Farbstoffe zu geben, welche mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixiren, z. B.:

$$C_6H_4.COOH.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_5.\overset{7}{S}O_3Na.\overset{2}{O}H.$$

Dieser, aus der Combination mit der sogenannten β-Naphtolsulfosäure F hervorgehende Körper giebt blauschwarze Färbungen. Es lassen sich aber durch

---

[1]) D. R.-P. Nr. 65651 vom 28. Februar 1891; Nr. 66351 vom 7. Juni 1891; Nr. 70393 vom 29. Juli 1891; Nr. 71301 vom 15. November 1891; Nr. 71487 vom 17. März 1891. — [2]) D. R.-P. Nr. 51504 vom 28. März 1889; Nr. 55649 vom 21. Mai 1889; Nr. 58271 vom 10. November 1889; Nr. 58415 vom 24. Mai 1889; Nr. 59081 vom 21. Mai 1889; Nr. 60494 vom 30. November 1890; Nr. 60500 vom 15. März 1891.

Anwendung anderer Componenten sehr mannigfaltige braune, violette und andere Töne erzielen. — Auch Amidophtalsäure, $C_6H_3(COOH)_2NH_2$ giebt bei analogen Reactionen ähnliche Farbstoffe, welche sich gleichfalls mit Chromsalzen zu beständigen Lacken verbinden.

Eine andere Classe beizenziehender Azofarbstoffe erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. auf folgende Art[1]). Diazotirt man Benzidin und combinirt die erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Salicylsäure, so entsteht das Chrysamin:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \end{array}$$

Wendet man nur 1 Molekül Salicylsäure an, so bildet sich ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazogruppe enthält, und welches durch Kochen seiner Lösungen diese Gruppe gegen Hydroxyl austauscht:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \end{array}$$

Zwischenproduct

Durch diese Reaction, welche auf eine ganze Anzahl analoger Fälle ausgedehnt werden kann, entstehen werthvolle, meist gelbe Farbstoffe, welche in Färberei und Zeugdruck analoge Anwendungen wie die Alizarinfarben finden können und welche sich vor den Chrysaminen durch bedeutend größere Echtheit auszeichnen.

Beizenziehende Trisazofarbstoffe erhielt ferner die Badische Anilin- und Sodafabrik durch Diazotiren von Fuchsin und Combination mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure; s. darüber in dem Abschnitte: Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Hier ist auch eine Reihe von Farbstoffen zu erwähnen, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik mittelst der Diamidodiphenoxylessigsäure:

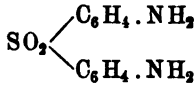
$$\begin{array}{l} C_6H_3(O.CH_2.COOH)NH_2 \\ | \\ C_6H_3(O.CH_2.COOH)NH_2 \end{array}$$

erhalten hat[2]). Dieses Benzidinderivat giebt mit salpetriger Säure eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen substantive Farbstoffe bildet. Werden für diese Combination Peridioxy- oder Oxyamidoderivate des Naphtalins benutzt, so können die mit den betreffenden Farbstoffen erzielten Ausfärbungen durch nachträgliche Behandlung mit Kupfersalzen, ähnlich den Chromotropen, in ganz andere Farbentöne umgewandelt werden, z. B. Blau in Grün, Roth in Blau, dabei wird zugleich die Licht- und Waschechtheit erhöht.

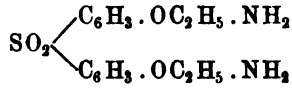
---

[1]) D. R.-P. Nr. 60 373 vom 26. Mai 1891. — [2]) D. R.-P. Nr. 61 053 vom 12. October 1890.

Ferner erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. beizenziehende Disazofarbstoffe aus Diamidosulfobenzid und ätherificirten Oxybasen desselben [1]):



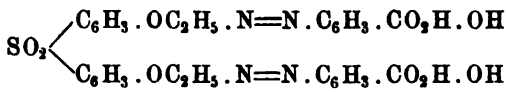
Diamidosulfobenzid



Diamidoäthoxysulfobenzid

sowie deren Homologen und anderen Derivaten.

Die aus ihnen zu gewinnenden Tetrazoverbindungen combiniren sich mit Oxycarbonsäuren, wie Salicylsäure, Kresotinsäure, Oxynaphtoësäure zu Producten, welche mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle grünlichgelb bis röthlichbraun färben, z. B.:



Wenn wir die Azofarbstoffe nach ihrem Verhalten zu den Textilfasern classificiren wollen, so haben wir demnach zu unterscheiden:

1. Basische Azofarbstoffe. Sie färben die thierischen Fasern in neutralem Bade direct; die Baumwolle nach dem Beizen mit Tannin und Brechweinstein (oder anderen Antimonsalzen).

Als Vertreter derselben können Chrysoïdin und Phenylenbraun genannt werden.

2. Saure Azofarbstoffe für Wolle. Es sind durchgängig sulfurirte Verbindungen, welche meist in Form ihrer Natronsalze verwandt werden. Sie färben die Wolle in saurem Bade, meist unter Anwendung von Schwefelsäure und Glaubersalz; auf Baumwolle lassen sie sich nicht fixiren. Dahin gehören z. B. die Ponceaux und Scharlach u. s. w.

3. Substantive Baumwollfarbstoffe. Polyazokörper, welche meist Sulfogruppen, zuweilen statt dieser auch Carboxylgruppen enthalten. Sie dienen fast ausschließlich zum Färben der Baumwolle, welche sie ohne Mitwirkung von Beizen, meist in kochendem alkalischen Bade direct anfärben. Auf Wolle fixiren sie sich zwar auch, aber im Allgemeinen weniger gut. Beispiele: Congo, Chrysamin u. s. w.

4. Beizenfarbstoffe. Sie sind dadurch charakterisirt, daß sie mit Eisen, Chrom, Aluminium ꝛc. gefärbte, unlösliche Lacke bilden, welche sich auf den Thier- und Pflanzenfasern fixiren lassen. Diese Eigenthümlichkeit ist durch die Anwesenheit von OH- bezw. OH- und NH_2-Gruppen in Ortho- oder Peristellung, zuweilen auch durch Carboxylgruppen bedingt. In ihrem Verhalten gegen die Beizmetalle, und daher auch in ihren Anwendungen für Färberei und Stoffdruck, gleichen sie dem Alizarin, den Farbstoffen der Farbhölzer u. s. f.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 61 826 vom 13. Juni 1891.

Die durch Vereinigung von Diazokörpern mit Phenolen entstehenden Verbindungen, welche keine Sulfogruppen enthalten, haben als solche, trotz ihrer kräftigen Färbung, in der Textilindustrie keine nennenswerthe Anwendung gefunden. Einige von ihnen dienen zur Herstellung gefärbter Lacke, zum Färben von Wachs, Oelen, Seifen u. dergl. So das Benzolazoresorcin, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)_2$ unter dem Namen Sudan G. Dagegen lassen sich diese Körper zum Theil mit Nutzen direct auf der Faser erzeugen.

Nach einem Verfahren, welches besonders durch die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ausgebildet wurde, imprägnirt man zunächst das Gewebe mit der alkalischen Lösung eines Phenols und läßt dann die Lösung einer Diazoverbindung einwirken. Der Combinationsvorgang erfolgt innerhalb der Faser, und wenn die Farbstoffe unlöslich sind, so sind sie gleich bei ihrer Bildung fixirt.

Unter den Phenolen ist hier in erster Linie das β-Naphtol zu nennen; es giebt z. B. mit der Diazoverbindung des α-Naphtylamins ein bläuliches Bordeaux; mit β-Naphtylamin Türkischroth; mit m-Nitranilin ein röthliches Gelb und mit p-Nitranilin ein lebhaftes Roth. Letzteres ist von ganz besonderem Interesse und wird sowohl in der Färberei als im Stoffdruck neuerdings vielfach erzeugt. Auch das o-Nitrophenetidin, $C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{O}C_2H_5$, welches aus dem Phenacetin, $C_6H_4.\overset{1}{N}H(C_2H_3O).\overset{4}{O}C_2H_5$ durch Nitriren unter Abspaltung der Acetylgruppe erhalten wird, ist für diesen Zweck empfohlen worden [1]); seine Diazoverbindung giebt auf dem mit β-Naphtolnatrium imprägnirten Gewebe ein bläuliches Roth von großer Schönheit und Echtheit.

Ein anderes Verfahren, Azofarbstoffe auf der Faser zu erzeugen, besteht darin, zunächst die Baumwollfaser mit substantiven Disazofarbstoffen, welche eine primäre Amidgruppe enthalten, zu färben, diese dann auf der Faser durch ein angesäuertes Nitritbad zu diazotiren und sie darauf mit geeigneten Aminen und Phenolen zu combiniren. Nach einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) eignen sich hierfür besonders Benzidinfarbstoffe, welche die sogenannte Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure enthalten [3]). — Die oben erwähnte Anwendung der Primulinfarbstoffe beruht auf demselben Princip.

Von Interesse ist ferner ein den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [4]) patentirtes Verfahren, nach welchem beizenfärbende, eine freie Amidgruppe enthaltende Azofarbstoffe durch Druck mit Metallsalzen in Form von Lacken fixirt, dann auf der Faser diazotirt und mit Phenolen und Aminen weiter combinirt werden. Es entstehen so metall-

[1]) D. R.-P. Nr. 64510 vom 17. Januar 1892. — [2]) D. R.-P. Nr. 65262 vom 15. September 1891. — [3]) Hierunter ist wahrscheinlich ein Gemisch der 1,3-, 1,6- und 1,7-α-Naphtylaminsulfosäure verstanden, wie es durch Nitriren und Amidiren der β-Naphtalinsulfosäuren erhalten wird. — [4]) D. R.-P. Nr. 68529 vom 18. December 1891; Nr. 69445 vom 12. März 1892.

haltige Disazofarbstoffe der verschiedensten Tönung. Beispielsweise erhält man ein Bordeauxroth durch Aufdruck von p-Amidobenzolazosalicylsäure, $H_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$, mit essigsaurem Chrom, Diazotiren und Combiniren mit β-Naphtol. Es wird so auf der Faser der Chromlack des Farbstoffes $HO.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$ gebildet. Das Verfahren ist mit entsprechender Abänderung auch in der Färberei anwendbar.

Im Anschluß an die oben gegebene Classification der Azofarbstoffe ist hier noch eine eigenthümliche Art von Verbindungen zu erwähnen, welche durch die Vereinigung von Azokörpern mit Bisulfiten entstehen. Der Vorgang entspricht dem Schema:

$$\begin{array}{l} X.N{=}N.Y \\ + H.SO_3Na \end{array} = \begin{array}{l} X.N{-}N.Y \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; H \quad SO_3Na \end{array}$$

Diese Verbindungen wurden von A. Spiegel[1]) entdeckt; ihre Darstellung ist den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. patentirt[2]). Eine derselben wurde unter dem Namen Azarin in den Handel gebracht: es ist der Körper

$$C_6H_2Cl_2.OH.NH{-}N\begin{cases} C_{10}H_6.OH \\ SO_3NH_4 \end{cases}$$

welcher durch Addition von Ammoniumbisulfit an das Product aus Diazodichlorphenol und β-Naphtol erhalten wird. Es ist ein feurigrother Farbstoff, welcher im Baumwolldruck verwendet wird.

Auch die „Zwischenproducte der Benzidinfarbstoffe" (S. 1217) können sich, wie M. Lange[3]) gefunden hat, mit 1 Mol. schwefliger Säure, bezw. eines Salzes derselben vereinigen. Die Bildung und Constitution der so entstehenden Körper ist aber denjenigen der Azarine doch nur theilweise analog; sie entspricht der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N{-}{-}{-}{-}{-}{-}SO_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad \diagup \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad NH_2 \end{array} + SO_3H_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.SO_3H \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2. \end{array}$$

Diese Diazosulfonsäuren sind Farbstoffe, welche auf Wolle dem Licht und der Seife widerstehen; auf Baumwolle dagegen kommen sie nicht in Betracht, da sie auf der Pflanzenfaser durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt werden. Ein Ueberschuß an schwefliger Säure ist bei der Darstellung zu vermeiden, damit die Tetrazoverbindung nicht zu Hydrazin reducirt wird.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1479 (1885). — [2]) D. R.-P. Nr. 29 067 vom 16. December 1883. — [3]) D. R.-P. Nr. 68 953 vom 6. September 1891.

Die Zahl der von den Fabriken erzeugten Azofarbstoffe ist jetzt eine außerordentlich große. Eine Aufzählung derselben ist hier nicht beabsichtigt. Die vor einigen Jahren in zweiter Auflage erschienene „Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe" von G. Schultz und P. Julius[1]) beschreibt 212 einzelne Producte, obwohl sie sich fast ganz auf solche Verbindungen beschränkt, welche in Wahrheit fabricirt werden, oder früher fabricirt wurden. Wollte man alle die Körper berücksichtigen, welche überhaupt dargestellt und in wissenschaftlichen Abhandlungen oder in der Patentliteratur beschrieben sind, so würde sich die Zahl in fast unübersehbarer Weise vervielfachen. Der Grund für diese große Ausdehnung des Gebietes liegt im Wesen des eigenthümlichen Combinationsvorganges, welcher hier der herrschende ist.

Lassen sich schon aus einer kleinen Anzahl von Elementen verhältnißmäßig viele Combinationen bilden, so wächst deren Zahl ins Ungemessene, wenn die Zahl der Elemente sich vergrößert. Dies ist aber auf dem Gebiete der Azofarbstoffe während des letzten Jahrzehntes im hohen Maße der Fall gewesen. Im Vorstehenden lernten wir schon einen Theil der primären Basen kennen, welche nach der Diazotirung zur Bildung von Azofarbstoffen durch Combination mit Aminen oder Phenolen Verwendung finden. Zum Anilin und seinen Homologen war bald das α-Naphtylamin getreten; es folgten die Sulfosäuren dieser Basen — die Sulfanilsäuren m- und p-$C_6H_4.SO_3H.NH_2$, Naphtionsäure, $C_{10}H_6.SO_3H.NH_2(\alpha)$; in Form der Sulfosäure fand bald auch das β-Naphtylamin entsprechende Anwendung als diazotirbare Componente von Azofarbstoffen. Andere Substitutionsproducte der Basen wurden nur in specielleren Fällen verwendet. Die Einführung des Benzidins und der übrigen zur Erzeugung substantiver Baumwollfarbstoffe befähigten Diamine führte dann zu einer weiteren Vermehrung derjenigen Elemente, welche die eine Componente von Azofarbstoffen bilden können.

Noch viel größer als die Zahl der diazotirbaren Basen ist aber diejenige der Phenole und Amine und ihrer Sulfosäuren, welche als zweite Componente von Azofarbstoffen Verwendung finden. Vor allem sind hier die Derivate des Naphtalins zu nennen. Von den beiden Naphtolen und den ihnen entsprechenden Naphtylaminen — α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin — läßt sich eine ganz außerordentlich große Anzahl von Mono-, Di- und Trisulfosäuren ableiten, da die Isomerieverhältnisse hier selbstverständlich viel mannigfaltiger sind, als bei den einkernigen Benzolderivaten. Ein beträchtlicher Theil dieser theoretisch möglichen Verbindungen ist thatsächlich dargestellt und viele von ihnen haben wichtige technische Anwendungen gefunden. Eine Riesenliteratur ist über diese Körper entstanden, einerseits wissenschaftliche Arbeiten, andererseits Patentbeschreibungen, und es ist heute selbst dem diesen Dingen nahestehenden Fachmanne schwer, sich auf dem täglich wachsenden Arbeitsfelde zurechtzufinden. Es ist daher dankbar anzuerkennen, daß einzelne Fachgenossen sich der Mühe unterzogen haben, die große Zahl der Einzelthatsachen übersichtlich zusammenzustellen. E. Täuber veröffentlichte eine Schrift:

[1]) Berlin 1891.

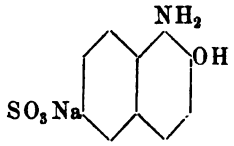
Die Sulfosäuren der beiden Naphtylamine und der beiden Naphtole, Berlin 1892; und F. Reverdin gab in Gemeinschaft mit H. Fulda eine Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate, Basel 1894, heraus, welche sämmtliche Substitutionsproducte des Naphtalins umfaßt. Dieses Werk ist als eine dritte Auflage der früher von F. Reverdin und E. Nölting in französischer Sprache herausgegebenen Tabellen (die zweite Auflage erschien 1888) zu betrachten.

Die Reverdin-Fulda'schen Tabellen weisen auf:

16 Sulfosäuren des α-Naphtols,
9 „ „ β- „
19 „ „ α-Naphtylamins,
13 „ „ β- „

Zu diesen kommen noch drei Naphtol- und fünf Naphtylaminsulfosäuren, deren Zugehörigkeit zur α- und β-Reihe noch nicht feststeht; die Gesammtzahl der bekannten Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren steigt dadurch auf 65. — Es werden aber in der Technik noch die Naphtylendiamine, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, die Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$ und die Amidonaphtole, $C_{10}H_6 . NH_2 . OH$ verwendet, sowie die von diesen sich ableitenden Sulfosäuren. Berücksichtigt man auch diese Körper, so kommen, einschließlich der Naphtole und Naphtylamine selbst, nicht weniger als 179 Körper in Betracht. Diese werden selbstverständlich nur zum Theile technisch verwerthet; aber es ist von keinem zu behaupten, daß er nicht doch einmal von der Industrie in Anspruch genommen wird, und der Techniker muß die Gesammtheit dieser Körper berücksichtigen. — Uebrigens ist mit ihnen die Zahl der technisch brauchbaren Naphtalinderivate nicht erschöpft. So wird z. B. seit einiger Zeit die der Salicylsäure analoge β-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C}OOH$ und die von ihr sich ableitenden Sulfosäuren und Dioxynaphtoësäuren, $C_{10}H_5(OH)_2COOH$ zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt.

Beiläufig sei noch darauf hingewiesen, daß manche der hier besprochenen Verbindungen, außer in der Farbenindustrie, auch eine wichtige Anwendung in der Photographie finden können, nämlich als sogenannte Entwickler. Das für diese Function erforderliche Reductionsvermögen scheint an die Anwesenheit zweier OH-, zweier NH_2- oder einer OH- und einer NH_2-Gruppe in o- oder p-Stellung gebunden zu sein [1]). Am bekanntesten ist das „Eikonogen“:



Für eine rationelle Verwendung dieser zahlreichen Verbindungen ist naturgemäß die Kenntniß ihrer Constitution, bezw. der Stellung der einzelnen Sub-

[1]) Auch das 1,5 und 2,6-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OH)_2$ sollen aber kräftig entwickeln.

stituenten von Wichtigkeit, und dies um so mehr, als die Isomerie von großer Bedeutung für die Bildung der Azofarbstoffe und deren Eigenschaften ist. Auf empirischem Wege aufgefunden, boten sie indessen zunächst wenig Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Fragen. Aber durch eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten von Cleve, H. Erdmann, O. N. Witt, Armstrong und Wynne u. A. ist allmälig Klarheit in dieses fast unübersehbare Gebiet gebracht worden. Es kam in den meisten Fällen darauf an, die fraglichen Verbindungen in Naphtalinderivate von bekannter Constitution überzuführen, und zwar durch Reactionen, welche sich ohne Atomverschiebung vollziehen. Als Endziele dieser Umsetzungen boten sich die Chlornaphtaline dar. Von Biderivaten dieser Art, $C_{10}H_6Cl_2$, läßt die Theorie zehn Isomere voraussehen, und diese sind jetzt alle dargestellt und nach Eigenschaften und Constitution bestimmt. Ein gleiches gilt jetzt auch von 14 isomeren Trichlornaphtalinen, $C_{10}H_5Cl_3$. Der Ersatz der Amidogruppen durch Chlor erfolgte im Allgemeinen durch die Sandmeyer'sche Reaction — Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür —; Nitro-, Nitroso- und Hydroxylgruppen werden zunächst in Amidogruppen übergeführt und darauf gleichfalls durch Chlor ersetzt. Der Austausch der Sulfogruppen gegen Chlor kann oft durch Destillation mit Phosphorpentachlorid bewirkt werden. Diese Reaction wurde eine Zeit lang mit einigem Mißtrauen angesehen, weil man Grund zu der Annahme zu haben glaubte, daß dabei zuweilen Umlagerungen eintreten, eine Voraussetzung, welche aber näherer Prüfung nicht Stand hielt. Es sind auch die Verhältnisse für Umlagerungen sehr wenig günstig, da solche gewöhnlich nur in Folge von Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasserresten oder dergleichen erfolgen, Wasser aber bei der Phosphorpentachloridreaction vollkommen ausgeschlossen ist. — Ist es erwünscht, die Amidgruppe einfach zu eliminiren, resp. durch Wasserstoff zu ersetzen, so wird in neuerer Zeit vielfach an Stelle der Grieß'schen Reaction — Diazotiren und Einwirkung von Alkohol — die gelegentlich von Baeyer angegebene Methode benutzt, nach welcher die Diazoverbindung zunächst zu Hydrazin reducirt, und dieses dann mittelst eines Kupferoxydsalzes oxydirt wird:

$$R.NH.NH_2 + 2CuO = RH + N_2 + H_2O + Cu_2O.$$

Von Interesse für die Charakteristik dieser Verbindung sind auch einige Beobachtungen von P. Friedländer und Ph. Lucht[1]) über die Festigkeitsverhältnisse in der Naphtalinreihe. Sie gingen von der Erwägung aus, daß die Festigkeit, mit welcher die Sulfogruppe im Naphtalinkern gebunden ist, bis zu einem gewissen Grade aus der Leichtigkeit beurtheilt werden kann, mit welcher dieselbe durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt wird. Die Patentliteratur enthält zahlreiche Einzelerfahrungen in dieser Hinsicht. Zur Anstellung systematischer Versuche erwies sich die Einwirkung von Natriumamalgam in wässeriger Lösung am geeignetsten. Es zeigte sich, daß hierdurch die in der α-Stellung befindliche Sulfogruppe mit der größten Leichtigkeit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 3028 (1893).

unter Entwickelung schwefliger Säure eliminirt wird; in der β-Stellung aber nicht, oder doch nur schwierig und nicht glatt. So geht α-Naphtalinsulfosäure in Naphtalin über:

$$C_{10}H_7.SO_3H + H_2 = C_{10}H_8 + H_2SO_3.$$

Die β-Naphtalinsulfosäure wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Aehnliches wurde in zahlreichen Fällen beobachtet. Die Unterschiede erwiesen sich als groß genug, um α- und β-Sulfoderivate zu unterscheiden. Die Reaction dürfte sich daher in vielen Fällen verwenden lassen, um die Constitution solcher Verbindungen zu ermitteln, oder um durch partiellen Abbau neue Isomere darzustellen.

Von anderen Componenten, welche in neuerer Zeit Bedeutung gewonnen haben, sei hier nur noch die Salicylsäure erwähnt. Sie giebt mit dem Tetrazodiphenyl das Chrysamin:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \end{array}$$

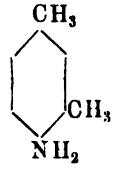
und mit der Tetrazostilbendisulfosäure einen Hessisch Gelb genannten Farbstoff,

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH \end{array}$$

welche beide die Baumwollfaser direct anfärben.

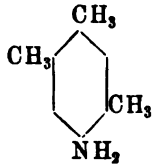
Was die Darstellung der zur Erzeugung der Azofarbstoffe dienenden Körper betrifft, so soll hier auf dieselbe nicht specieller eingegangen werden; diejenige der länger bekannten ist überdies in diesem Werke schon behandelt worden. Es möge nur Folgendes kurz nachgetragen, hinsichtlich der Einzelheiten aber auf die Specialwerke verwiesen werden.

Von Homologen des Anilins tritt zu den bereits früher verwendeten das ψ-Cumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ hinzu, welches aus dem technischen Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol auf nahezu 300° bereitet wird [1]). Schon das technische Xylidin ist kein einheitlicher Körper, und das daraus hervorgehende ψ-Cumidin kann es dem entsprechend noch weniger sein. Es kann aber aus dem bei der Reaction gebildeten Basengemenge der Hauptbestandtheil durch Ueberführung in das schwer lösliche Nitrat abgeschieden werden. Nach den über diese Producte vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, daß im technischen Xylidin die Base

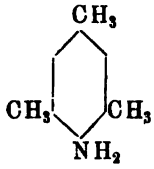


[1]) Act. Gesellsch. f. Anilinfabr., D. R.-P. Nr. 22265 vom 1. Juli 1882.

vorherrscht; in dem als Nitrat gereinigten ψ-Cumidin der Körper



welcher zum Unterschiede von seinen Isomeren auch als symmetrisches ψ-Cumidin bezeichnet wird. Das rohe technische Cumidin enthält u. a. auch das isomere Mesidin



Das ψ-Cumidin dient zur Erzeugung ponceaurother Azofarbstoffe, vor allem des Cumidinponceau oder Ponceau 3R:

$$C_6H_2(CH_3)_3 . N{=}N . C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$$

welches durch Combination des Diazo-ψ-Cumols mit β-Naphtoldisulfosäure R erhalten wird und das in analoger Weise dargestellte „Xylidinponceau" bedeutend an Feuer übertrifft.

Unter den neuerdings eingeführten Sulfosäuren der aromatischen Amine ist vor allem die m-Sulfanilsäure, (1,3) $C_6H_4 . SO_3H . NH_2$, zu nennen. Dieselbe kann nicht, wie die gewöhnliche p-Sulfanilsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin erhalten werden, sondern sie wird durch Sulfuriren von Nitrobenzol und Reduction der so gewonnenen m-Nitrobenzolsulfosäure bereitet:

$$C_6H_5 . NO_2 \longrightarrow (1,3)\ C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ SO_3H \end{cases} \longrightarrow (1,3)\ C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases} .$$

Sie giebt durch Diazotiren und Combiniren mit Diphenylamin das Metanilgelb [1])

$$C_6H_4 . SO_3Na . N{=}N . C_6H_4 . NH . C_6H_5.$$

Dasselbe ist mit dem als Orange IV, Diphenylaminorange ꝛc. bezeichneten Farbstoff aus p-Sulfanilsäure (s. S. 726) isomer.

Die Darstellung der Naphtole und Naphtylamine wurde bereits früher besprochen (S. 1066 ff.). Nachzutragen ist, daß das technische α-Naphtylamin kleine Mengen von β-Naphtylamin enthält. Hieraus ist zu schließen, daß bei der Nitrirung des Naphtalins neben dem als Hauptproduct auftretenden α-Nitronaphtalin stets auch eine kleine Menge β-Nitronaphtalin gebildet wird [2]).

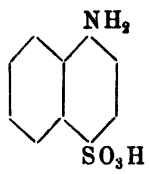
---

[1]) Ed. Hepp u. K. Oehler, Oesterr. Priv. 4. Jan. 1882. — [2]) Reverdin und Nölting, s. Reverdin-Fulda's tabell. Uebersicht, Taf. 1.

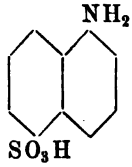
Bei der technischen Bereitung des β-Naphtylamins aus β-Naphtol und Ammoniak wird, wie bereits S. 1085 erörtert, stets ein nicht unbeträchtliches Quantum Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$ gebildet, für welches die Farbentechnik keine Verwendung hat. Ch. Ris[1]) hat gefunden, daß dieses durch Erhitzen mit concentrirter HCl auf 240° in β-Naphtol und β-Naphtylamin, durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wenigstens theilweise in β-Naphtylamin übergeführt wird; aber es scheint nicht, daß seine Beobachtungen sich in der Praxis verwerthen ließen. Kern und Sandoz in Basel[2]) haben nun gefunden, daß das secundäre Amin durch Behandlung mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in ein Gemenge von Disulfosäuren des β-Naphtylamins verwandelt wird, welche beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 140 bis 160° in ein Gemenge von Monosulfosäuren des β-Naphtylamins und β-Naphtols bezw. β-Naphtol gespalten werden. Die einzelnen Producte werden getrennt und können dann zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden.

Von Monosulfosäuren des α-Naphtylamins sind zu nennen:

1. Naphtionsäure, 1850 von Piria entdeckt und von ihm durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammon auf α-Nitronaphtalin erhalten. Sie wird technisch durch Sulfuriren von α-Naphtylamin mit concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure oder auch durch Erhitzen von α-Naphtylaminsulfat auf etwa 200° bereitet. — Die Naphthionsäure ist 1,4-Naphtylaminsulfosäure:



2. α-Naphtylaminsulfosäure L (1,5):



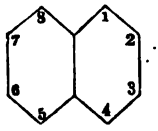
Zuerst von Aug. Laurent 1850 durch Sulfuriren von α-Nitronaphtalin und Reduction der dabei entstehenden schwerlöslichen Nitronaphtalinsulfosäure erhalten. Sie entsteht auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtylamin und wird technisch durch Eintragen von salzsaurem α-Naphtylamin in kalte 20 bis 25procentige rauchende Schwefelsäure bereitet.

Beim Sulfuriren des α-Naphtylamins entsteht demnach nicht, wie man früher wohl annahm, ausschließlich Naphtionsäure; auch die Einwirkung ge-

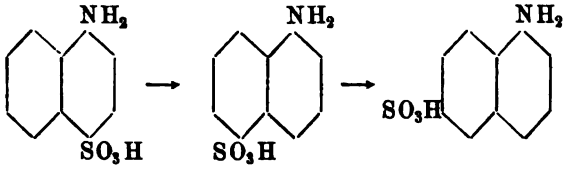
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2016 (1886). — [2]) D. R.-P. Nr. 64 859 vom 9. Juni 1891.

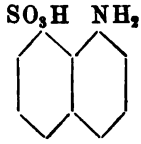
wöhnlicher] Schwefelsäure giebt Anlaß zur Bildung isomerer Säuren. Der Vorgang ist kürzlich von H. Erdmann[1]) näher untersucht worden. Nach seinen Beobachtungen liefert längere Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf α-Naphtylamin zunächst Naphtionsäure; wird die Erwärmung bei derselben Temperatur aber längere Zeit fortgesetzt, so verschwindet die Naphtionsäure mehr und mehr, und an ihrer Stelle tritt zuerst 1,5-Naphtylaminsulfosäure auf; aber auch diese verschwindet wieder theilweise und geht in ein drittes Isomeres, die 1,6-Naphtylaminsulfosäure über. Diese Umwandlungen stellen sich in folgendem Schema dar:



Naphtalin

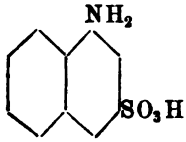


3. α-Naphtylaminmonosulfosäure S, 1,8 oder Perisäure:

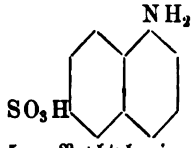


Durch Nitriren der α-Naphtalinsulfosäure entstehen zwei Nitrosulfosäuren; das Gemenge wird reducirt und die beiden Amidosulfosäuren 1,5 und 1,8 durch die Na-Salze getrennt[2]).

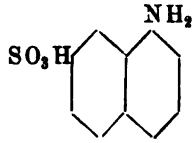
Ferner:



4. α-Naphtylamin-γ-monosulfosäure 1,3



5. α-Naphtylamin-monosulfosäure 1,6



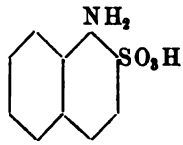
6. α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure 1,7.

Diese drei Säuren wurden von Cleve durch Nitriren und Amidiren der β-Naphtalinsulfosäure erhalten. Bei der ersteren Operation entstehen die drei entsprechenden Nitrosulfosäuren, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt werden.

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 275, 184 (1893). — [2]) Schöllkopf, Aniline and Chem. Comp. in Buffalo, D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. Dec. 1885.

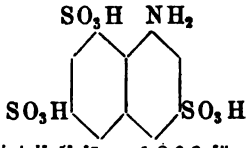
7. Eine α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der Formel:



welche, ebenso wie die 1,5 und 1,6-Säure, durch Umlagerung der Naphtionsäure erhalten wurde [1]).

Disulfosäuren des α-Naphtylamins, $C_{10}H_5(SO_3H)_2NH_2$ entstehen entweder durch Reduction von α-Nitronaphtalindisulfosäuren oder durch weitere Sulfurirung von Naphtylaminmonosulfosäuren. Es sind neun Säuren bekannt.

Von drei bekannten α-Naphtylamintrisulfosäuren ist zu erwähnen die



α-Naphtylamintrisulfosäure 1,8,3,6 für Chromotrope.

Sie wird durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure erhalten.

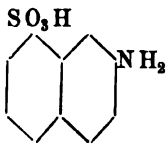
Monosulfosäuren des β-Naphtylamins sind vier zu erwähnen; drei derselben werden durch Sulfuriren des β-Naphtylamins erhalten:

1. Sogenannte β-Naphtylamin-α-sulfosäure (besser 2-Naphtylamin-8-sulfosäure).

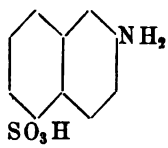
2. β-Naphtylamin-γ-Sulfosäure, sogen. Dahl'sche Säure.

3. β-Naphtylamin-δ-Sulfosäure, auch Deltasäure oder F-Säure genannt.

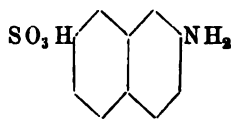
Diesen dreien werden die folgenden Formeln zugeschrieben:



α-Säure 2,8



Dahl'sche γ-Säure 2,5



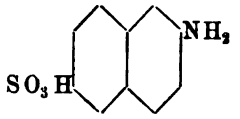
Delta- oder F-Säure 2,7.

4. β-Naphtylamin-β-Sulfosäure (2-Naphtylamin-6-Sulfosäure), sogen. Brönner'sche Säure, wird aus der Schäffer'schen

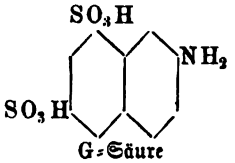
---

[1]) Chem. Fabr. Grünau, D. R.-P. Nr. 56563 vom 18. Januar 1890. Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 72833 vom 26. Nov. 1892.

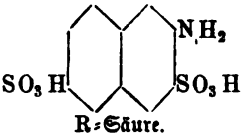
2-Naphtol-6-Sulfosäure durch Einwirkung von Ammoniak erhalten. Ihre Constitution entspricht der Formel



Disulfosäuren des β-Naphtylamins giebt es acht. Für die Farbenindustrie sind zwei von besonderem Interesse; sie entsprechen den beiden längst bekannten Disulfosäuren des β-Naphtols (G und R) und werden durch Einwirkung von Ammoniak auf diese erhalten. Die technischen Producte werden daher auch als β-Naphtylamindisulfosäure G resp. R bezeichnet; man formulirt sie:

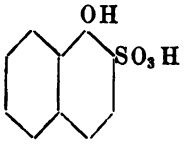


G-Säure

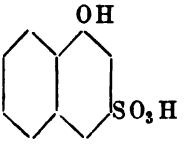


R-Säure.

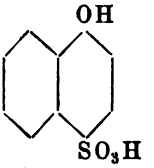
Monosulfosäuren des α-Naphtols, $C_{10}H_6 . SO_3H . OH$. Von den sieben möglichen Verbindungen dieser Art sind sechs bekannt und ihrer Constitution nach bestimmt:



1. Schäffer'sche α-Naphtolmonosulfosäure 1,2

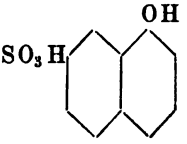


2. α-Naphtolmonosulfosäure 1,3

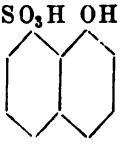


3. α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile und Winther 1,4

4. α-Naphtolmonosulfosäure L, 1,5



5. 1,7



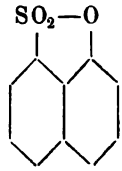
6. α-Naphtolmonosulfosäure S, Perisäure 1,8.

Am längsten bekannt ist die Schäffer'sche 1,2-Säure, welche beim Sulfuriren des Naphtols entsteht[1]). Zur Darstellung von Azofarbstoffen wird sie kaum benutzt. Hierfür kommen besonders die Nevile-Winther'sche 1,4-Säure, die L-Säure 1,5 und die S-Säure 1,8 in Betracht.

---

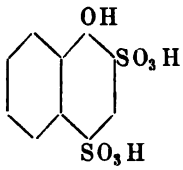
[1]) Auch bei diesem Processe können sich übrigens isomere Säuren bilden (s. M. Conrad u. W. Fischer, Liebig's Ann. d. Chem. 273, 102 [1893]).

Alle drei werden aus den entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen OH mittelst salpetriger Säure erhalten: die Nevile-Winther'sche[1]) 1,4-Säure aus der Naphtionsäure; die L- und S-Säure aus den analog bezeichneten 1,5- bezw. 1,8-Naphtylaminsulfosäuren. Bei der Darstellung der Perisäure[2]) entsteht zunächst unter Wasserabspaltung das Naphtosulton

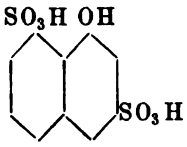


welches dann am besten durch Erhitzen mit wässerig alkoholischem Ammoniak auf 130° in die Säure übergeführt wird[3]).

α-Naphtoldisulfosäuren, $C_{10}H_5(SO_3H)_2OH$ sind acht bekannt und bis auf eine ihrer Constitution nach bestimmt. Hervorzuheben sind besonders:



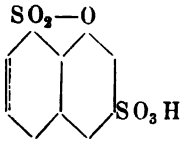
α-Naphtoldisulfosäure für Martiusgelb 1,2,4



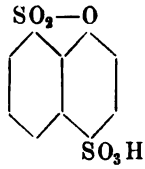
α-Naphtoldisulfosäure ε[4]) 1,3,8

α-Naphtoldisulfosäure S (oder δ[5]) 1,4,8.

Die Säure 1,2,4 dient zur Darstellung des Dinitronaphtols, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ (Martiusgelb; s. Kap. Nitrofarbstoffe, S. 1203). Mit Diazokörpern vereinigt sie sich nicht und kann daher in der Fabrikation der Azofarbstoffe keine Verwendung finden. — Die beiden anderen Säuren entstehen aus den entsprechenden Naphtylamindisulfosäuren durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen OH. Dabei treten als Zwischenproducte die Naphtosultonsulfosäuren



und

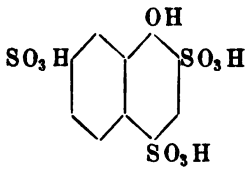


---

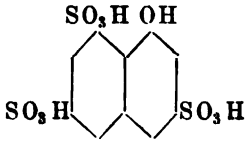
[1]) S. über diese O. N. Witt u. H. Kaufmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3157 (1891). — [2]) Schöllkopf, Aniline and Chem. Comp. in Buffalo, D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. Dec. 1885. — [3]) H. Erdmann, Liebig's Ann. d. Chem. 247, 346 (1888). — [4]) Actiengesellsch. f. Anilinfabr., D. R.-P. Nr. 45776 vom 16. März 1888; Ewer u. Pick, D. R.-P. Nr. 52724 vom 16. Sept. 1888; Badische Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. Nr. 55094 vom 10. Apr. 1889. — [5]) Schöllkopf, Aniline and Chem. Comp. in Buffalo, D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. Dec. 1885.

auf. Die S-Säure wurde auch erhalten durch Sulfuriren des Naphtosultons und Verseifen der dabei zuerst gebildeten Naphtosultonsulfosäure.

Die Trisulfosäure des α-Naphtols, welche zur Darstellung des Naphtolgelbs S benutzt wird (s. o. S. 1206), besitzt eine, diesem analoge Constitution:

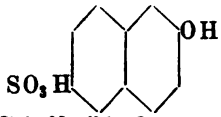


Sie wird durch Sulfurirung des α-Naphtols mittelst rauchender Schwefelsäure erhalten. Ebenso wie die Disulfosäure für Martiusgelb vereinigt sie sich nicht mit Diazoverbindungen. — Eine zweite „α-Naphtoltrisulfosäure für Chromotrope"

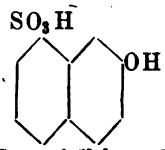


wird durch Nitriren und Amidiren der entsprechenden Naphtalintrisulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H)_3$ erhalten[1]). Sie dient zur Darstellung der als Chromotropsäure bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{1.8}{O}H)_2(\overset{3.6}{S}O_3H)_2$ (s. w. u.).

Monosulfosäuren des β-Naphtols. Die beiden, durch directe Sulfurirung des β-Naphtols zu erhaltenden Monosulfosäuren sind schon seit längerer Zeit zur Darstellung von Azofarbstoffen in Verwendung: es ist die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure und die Bayer'sche oder Croceïnsulfosäure (s. d. Werk S. 1117). Ihre Constitution entspricht den Formeln:



Schäffer'sche Säure 2,6



Croceïnsulfosäure 2,8.

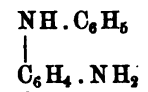
Ein drittes Isomeres, die β-Naphtolsulfosäure F, wird erhalten durch vorsichtiges Schmelzen der α-Naphtalindisulfosäure, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ mit Aetznatron[2]). Sie dient zur Darstellung von Disulfosäure und giebt beim weiteren Verschmelzen mit Natron Dioxynaphtalin; ihre Constitution wird durch die Formel

---

[1]) H. Koch, D. R.-P. Nr. 56058 vom 1. Febr. 1890. — [2]) L. Cassella u. Comp., D. R.-P. Nr. 42112 vom 22. Sept. 1886.

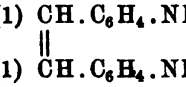
daß in gewissen Fällen Diphenylbasen, in anderen „Semidinbasen" gebildet werden. Hier kann auf die näheren Ergebnisse nur verwiesen werden[1]).

Auch bei der Umlagerung des Hydrazobenzols bildet sich, wie E. Nölting und Alfr. Meyer[2]) fanden, neben Benzidin und Diphenylin, eine kleine Menge der isomeren Semidinbase:

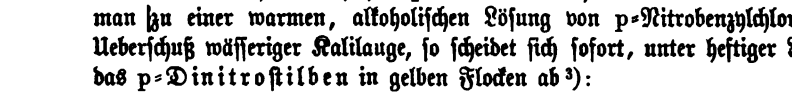


o-Amidodiphenylamin.

Das p-Diamidostilben



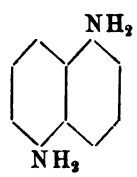
wird mittelst des p-Nitrobenzylchlorids bereitet, welches sich neben der Orthoverbindung beim Nitriren des Benzylchlorides bildet, oder auch durch Einleiten von Chlor in heißes p-Nitrotoluol erhalten werden kann. Bringt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid einen Ueberschuß wässeriger Kalilauge, so scheidet sich sofort, unter heftiger Reaction, das p-Dinitrostilben in gelben Flocken ab[3]):



2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid — p-Dinitrostilben.

Letzteres wird dann zu p-Diamidostilben reducirt.

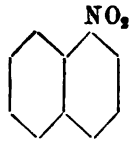
Zum 1,5-Naphtylendamin



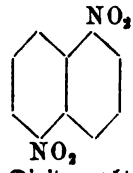
gelangt man durch Reduction des entsprechenden Dinitronaphtalins, oder auch durch Umsetzung des 1,5-Dioxynaphtalins, $C_{10}H_6(OH)_2$ mit Ammoniak. Bei der Nitrirung des Naphtalins tritt die Nitrogruppe stets in die α-Stellung; es entsteht zunächst α-Mononitronaphtalin; dann weiter die beiden isomeren Dinitronaphtaline 1,5 und 1,8:

---

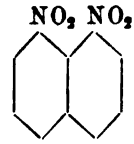
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 681, 688, 699 (1893). — [2]) Chem. Ztg. 18, 1095 (1894). — [3]) Strakosch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 328 (1873).



α-Nitronaphtalin



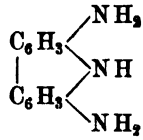
1,5-Dinitronaphtalin



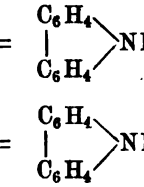
1,8-Dinitronaphtalin (Peri).

Sie liefern bei der Reduction die entsprechenden Basen.

Diamidocarbazol,

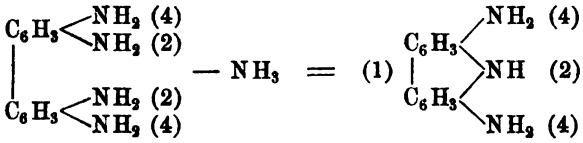


wird durch Nitriren und Amidiren von Carbazol erhalten. Das Carbazol ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers und geht bei seiner Verarbeitung in das Rohanthracen über. Aus diesem kann es gewonnen werden. Synthetisch wurde es erhalten beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin, oder von Anilin durch ein glühendes Rohr[1]):



Die letztere Reaction entspricht genau der Bildung von Diphenyl aus Benzol.

Ein dem eben besprochenen isomeres Diamidocarbazol erhielt E. Täuber[2]) aus m-Dinitrobenzidin, $NH_2 . NO_2 . C_6H_3—C_6H_3 . NO_2 . NH_2$. Durch Reduction giebt dieses Diamidobenzidin, welches beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck Ammoniak abspaltet. Die Bildung und Constitution der so entstehenden Base wird durch die Gleichung

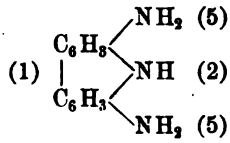


ausgedrückt. Sie entspricht also hinsichtlich der Stellung der Amidogruppen zur Diphenylbindung genau dem Benzidin, und liefert auch wie dieses Azo-

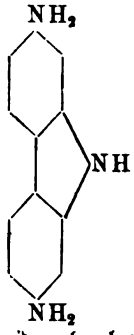
---

[1]) Gräbe, Liebig's Ann. d. Chem. 167, 125. — [2]) D. R.-P. Nr. 58165 vom 2. Nov. 1890.

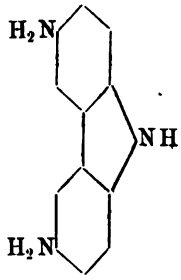
farbstoffe, welche Baumwolle kräftig färben. — Für das dem Carbazolgelb zu Grunde liegende, aus Carbazol bereitete Diamidocarbazol hat E. Täuber[1]) die Formel



bewiesen, in welcher die Amidgruppen zur Diphenylbindung die m-Stellung einnehmen. Dies ist einigermaßen auffallend, da bei den Benzidinen die p-Stellung der Amidgruppen Vorbedingung für die Bildung kräftiger substantiver Azofarbstoffe ist. — Die Isomerie der beiden Diamidocarbazole wird durch die beiden folgenden Formeln noch deutlicher werden:



Diamidocarbazol aus Dinitrobenzidin



Diamidocarbazol aus Carbazol; Componente des Carbazolgelb.

Im Anschluß an diese kurze Charakteristik der wichtigsten, in der Theerfarbenindustrie verwendeten Zwischenproducte sei hier noch einiger analytischer Methoden gedacht, welche für die quantitative Bestimmung derselben in Vorschlag gebracht worden sind.

F. W. Küster[2]) benutzt die Fähigkeit des Naphtalins, des α- und β-Naphtols und ähnlicher Verbindungen, sich mit Pikrinsäure zu vereinigen. Digerirt man diese Körper mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wässerigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmälig die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab. Man kann nun die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglichen Lösung, und dann in einem aliquoten Theile der von dem ausgeschiedenen Pikrat abfiltrirten Flüssigkeit acidimetrisch bestimmen, und hieraus die Menge der gebundenen Pikrinsäure, sowie weiter des mit ihr verbundenen Naphtalins ꝛc. berechnen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 128 (1892). — [2]) Ibid. 27, 1101 (1894).

J. Messinger und G. Vortmann[1]) haben eine Methode zur Bestimmung von Phenolen angegeben, welche auf der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung beruht. Es bilden sich eigenthümliche, unlösliche Jodverbindungen, und aus der Menge der dabei verbrauchten Jodlösung läßt sich diejenige des vorhandenen Phenols berechnen. Die Methode ist u. a. auch auf β-Naphtol anwendbar. Wie F. W. Küster[2]) kürzlich angegeben hat, liefert sie aber nur unter bestimmten Concentrationsverhältnissen richtige Resultate.

Zur Gehaltsbestimmung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren benutzt W. Vaubel[3]) die Fähigkeit dieser Körper, in wässeriger Lösung, analog den Phenolen und Aminen der Benzolreihe, Brom aufzunehmen. Auch hier tritt das Brom stets in die o- oder p-Stellung zum OH bezw. NH_2. Je nach der Stellung der übrigen Substituenten können daher ein oder mehrere Bromatome aufgenommen werden. Vaubel untersuchte eine größere Anzahl der in der Technik verwendeten Verbindungen dieser Art auf ihr Verhalten gegen nascirendes Brom, und theilt dieselben auf Grund seiner Versuche in drei Klassen: 1. solche, welche meist nur 1 Atom Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction deutlich erkannt werden kann; 2. solche, die mehrere Atome Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction in Folge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist; 3. solche, welche unter analogen Umständen kein Brom aufnehmen. — Die Verbindungen der ersten Classe eignen sich natürlich am besten zur Bestimmung durch Bromiren. Dahin gehören z. B. die Naphtionsäure, $C_{10}H_6.\overset{4}{S}O_3H.\overset{1}{N}H_2$, die Nevile-Winther'sche Säure, $C_{10}H_6.\overset{4}{S}O_3H.\overset{1}{O}H$, die R-Säure, $C_{10}H_5(\overset{3,6}{S}O_3H)_2\overset{2}{O}H$ ꝛc. Zur zweiten Classe gehört u. a. die Brönner'sche Säure, $C_{10}H_6.\overset{6}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2$. — Die 2,6- und 2,6,8-Derivate nehmen nascirendes Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf; wohl aber werden sie in der Hitze bromirt, und zwar unter Umständen, welche eine Beobachtung der Endreaction gleichfalls erlauben.

Constitution der Azofarbstoffe.

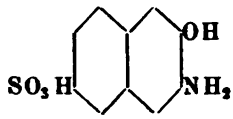
Die Frage nach der näheren Atomgruppirung innerhalb des Moleküles der Azofarbstoffe ist während der letzten Jahre vielfach Gegenstand der Erörterung und experimentellen Prüfung gewesen. Zunächst handelte es sich um die Stellung, welche der in den Benzolkern eintretende Diazorest gegenüber den vorhandenen Amido- oder Hydroxylgruppen einnimmt. Aeltere Erfahrungen

---

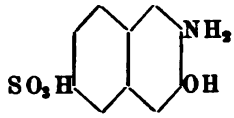
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2753 (1890). — [2]) Ibid. 27, 1905 (1894). — [3]) Chem. Ztg. 17, 1265, 1897 (1893).

Sie entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dioxynaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{2}{O}H.\overset{6}{S}O_3H.\overset{8}{O}H$.

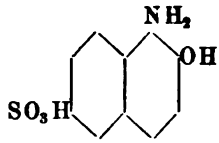
Der β-Naphtol- bezw. β-Naphtylamindisulfosäure R entsprechen zwei verschiedene Amidonaphtolsulfosäuren:



und

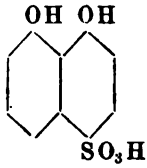


Die erste[1]) wird aus der Dioxynaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{2}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{6}{S}O_3H$, durch Einwirkung von Ammoniak erhalten; letztere[2]) aus der β-Naphtylamindisulfosäure R, $C_{10}H_5.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{S}O_3H.\overset{6}{S}O_3H$ durch Schmelzen mit Aetznatron. — Die Säure



deren Natriumsalz unter dem Namen Eikonogen in der Photographie als Entwickler dient, wurde schon früher erwähnt. Sie wurde einerseits durch Reduction der Nitroso-β-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{N}O.\overset{2}{O}H.\overset{6}{S}O_3H$ erhalten, andererseits durch Spaltung der Azofarbstoffe der β-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_6.\overset{2}{O}H.\overset{6}{S}O_3H$[3]).

Die 1,8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S

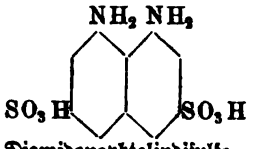


wird aus der α-Naphtoldisulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{O}H.(\overset{4,8}{S}O_3H)_2$ oder der α-Naphtylamindisulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2(\overset{4,8}{S}O_3H)_2$ durch Schmelzen mit Alkali erhalten[4]).

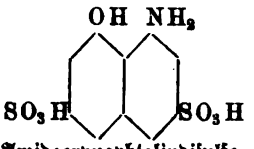
Von Wichtigkeit für die Darstellung von Azofarbstoffen sind ferner die erst kürzlich entdeckten Verbindungen:

---

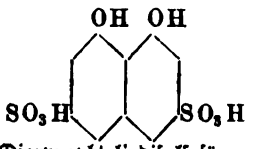
[1]) Actiengesellschaft für Anilinfabr. in Berlin, D. R.-P. Nr. 62964 vom 21. Dec. 1890. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 53076 vom 8. Sept. 1889. — [3]) R. Meldola, Journ. Chem. Soc. **1881**, 40; P. Grieß, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 2040 (1881); O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**, 3468 (1888); Fr. Reverdin u. Ch. de la Harpe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **25**, 1400 (1892). — [4]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 54116 vom 25. Oct. 1889, Nr. 67829 vom 18. Aug. 1889.



Diamidonaphtalindisulfosäure 1,8,3,6



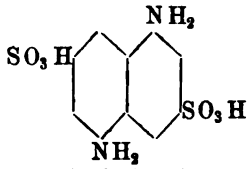
Amidooxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6



Dioxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6=Chromotropsäure.

Die dritte, sogenannte **Chromotropsäure**[1]), wird aus der oben (S. 1245) erwähnten „α=**Naphtoltrisulfosäure für Chromotrope**", $C_{10}H_4.\overset{1}{O}H.(\overset{8.3.6}{S}O_3H)_3$ durch Schmelzen mit Aetznatron bereitet; sie kann auch aus den beiden andern durch Austausch einer, bezw. zweier NH_2=Gruppen gegen OH erhalten werden. Die **Diamidonaphtalindisulfosäure** 1,8,3,6[2]) entsteht durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung; die **Amidooxynaphtalindisulfosäure** 1,8,3,6[3]) wird entweder aus der Diamidosäure durch Austausch einer NH_2=Gruppe gegen OH, oder aus „α=**Naphtylamintrisulfosäure für Chromotrope**", $C_{10}H_4.\overset{1}{N}H_2.(\overset{8.3.6}{S}O_3H)_3$ durch Schmelzen mit Aetznatron erhalten.

Die Säure



Diamidonaphtalindisulfosäure 1,5,3,7

wird aus der 3,7=**Naphtalindisulfosäure**, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ durch Dinitriren und Amidiren erhalten[4]).

Von den **Dioxy**= und **Amidooxynaphtalinen** und deren Sulfosäuren sind ganz besonders diejenigen von praktischem Interesse, welche die beiden OH=Gruppen bezw. die OH= und NH_2=Gruppe in Ortho= oder Peristellung enthalten, also die 1,2=, 2,3= und 1,8=Verbindungen. Die mit diesen darstellbaren Azokörper haben nämlich die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, die auf den Textilfasern fixirten **Metallbeizen** in charakteristischer Weise anzufärben (s. S. 1227 ff.).

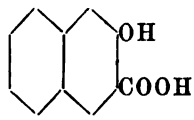
Dieselbe Eigenschaft besitzen auch gewisse Oxycarbonsäuren, besonders solche, welche eine OH=Gruppe in o=Stellung zum COOH enthalten. In der

---

[1]) **Farbwerke**, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.=P. Nr. 67563 vom 11. Mai 1890; **Farbenfabriken**, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.=P. Nr. 68721 vom 6. Sept. 1891, Nr. 69190 vom 17. Sept. 1891. — [2]) J. E. **Allén**, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, Ref. 436 (1884). — [3]) **Farbenfabriken**, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D.R.=P. Nr. 69722 vom 3. Aug. 1890; L. **Cassella** u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.=P. Nr. 67062 vom 16. Dec. 1890, Nr. 69963 vom 13. Sept. 1891; Chr. **Rudolph**, Chem. Ztg. 16, 779 (1892). — [4]) L. **Cassella** u. Co., D. R.=P. Nr. 61174 vom 28. Aug. 1890.

Naphtalinreihe kommt hier insbesondere in Betracht die β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°[1]).

Sie wird, ganz analog der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium, $C_{10}H_7.ONa$ bei 200 bis 300° erhalten[2]). Ihre Constitution[3]) entspricht der Formel $2,3\,C_{10}H_6.OH.COOH$ =



Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Umsetzung der so erhaltenen Sulfosäuren mit Aetznatron bezw. Ammoniak gelangt man von der 2,3-Oxynaphtoësäure zu weiteren Derivaten, z. B. einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H(OH)_2COOH$, einer β-Amidonaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2NH_2.COOH$, einer Amidooxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2.COOH$, und zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren, $C_{10}H_5(OH)_2.COOH$[4]). Diese verschiedenen Derivate können gleichfalls zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe dienen.

Was die Darstellung der für die substantiven Baumwollfarbstoffe dienenden Diamine betrifft, welche durch Nitrit in Tetrazokörper übergeführt werden und dann zur Combination gelangen, so kommen hier zunächst das Benzidin und sein Homologes, das o-Tolidin in Betracht. Die bekannte Reihe von Umsetzungen, welche zu diesen Körpern führt, wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.NO_2 & & C_6H_5.N \\ & -O_4 \quad = & \| \\ C_6H_5.NO_2 & & C_6H_5.N \\ \text{2 Mol. Nitrobenzol} & & \text{Azobenzol} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & & C_6H_5.NH \\ \| & +H_2 \quad = & | \\ C_6H_5.N & & C_6H_5.NH \\ \text{Azobenzol} & & \text{Hydrazobenzol} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.NH & & C_6H_4.NH_2 \\ | & = & | \\ C_6H_5.NH & & C_6H_4.NN_2 \\ \text{Hydrazobenzol} & & \text{Benzidin.} \end{array}$$

Die letzte Reaction, welche in einer intramolekularen Umlagerung besteht, vollzieht sich in Gegenwart von Salzsäure. Sie führt als Hauptproduct zum

---

[1]) R. Schmitt u. E. Burkard, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2702 (1887); Dr. F. v. Heyden, Nachf. D. R.-P. Nr. 50341 vom 1. Juni 1889. — [2]) Bei niederer Temperatur entsteht die isomere $C_{10}H_6.O^2H.CO^1OH$. — [3]) St. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1640 (1892); 26, 2897 (1893) u. A. — [4]) Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel, D. R.-P. Nr. 67000 vom 1. März 1892; Nr. 69357 vom 19. Aug. 1892; Nr. 69740 vom 8. Sept. 1892.

Benzidin oder p-Diamidodiphenyl, während gleichzeitig eine gewisse Menge der isomeren Basen Diphenylin oder o-p-Diamidodiphenyl und o-Amidodiphenylamin entsteht (s. S. 1256). Wie schon oben erörtert, ist aber nur die erstere Base zur Erzeugung substantiver Baumwollfarbstoffe brauchbar.

Auch unter den Tolidinen ist vor allem das aus dem o-Nitrotoluol zu erhaltende o-Tolidin, bei welchem gleichfalls die beiden Amidgruppen in p-Stellung zur Diphenylbindung stehen, zur Darstellung substantiver Farbstoffe geeignet. — Bei der Erzeugung dieser Körper ist es übrigens nicht immer nöthig, die betreffenden Hydrazokörper zu isoliren; vielmehr kann die Reduction des Azobenzols und die Umlagerung des zunächst gebildeten Hydrazokörpers auch in einer Operation ausgeführt werden.

Die unsymmetrischen Diphenylbasen, wie

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.CH_3.NH_2 \end{array}$$

werden in ganz analoger Weise wie die symmetrischen Verbindungen erhalten: man reducirt nur statt eines einzelnen Nitrokörpers ein Gemisch gleicher Moleküle verschiedener Verbindungen. Das obige Diamidophenyltolyl wird durch Reduction und nachherige Umlagerung einer Mischung von 1 Mol. Nitrobenzol und 1 Mol. o-Nitrotoluol erhalten [1]).

Auch die Basen vom Typus des Dianisidins

$$\begin{array}{l} C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.OCH_3.NH_2 \end{array}$$

verdanken ihre Bildung derselben Reaction. Zur Darstellung des Dianisidins geht man, statt vom Nitrobenzol, vom o-Nitrophenol aus; dieses wird in den Methyläther, das o-Nitroanisol, verwandelt und letzteres dann, ganz wie Nitrobenzol, reducirt und umgelagert:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.NO_2 \\ C_6H_4.OCH_3.NO_2 \\ \text{2 Mol. o-Nitroanisol} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_4.OCH_3.N \\ \text{o-Azoanisol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4.OCH_3.NH \\ \text{o-Hydrazoanisol} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ \text{o-Anisidin.} \end{array}$$

Auch in dem o-Anisidin befinden sich die beiden NH_2 in p-Stellung zur Diphenylbindung.

---

[1]) Eine Modification dieses Verfahrens besteht in der Condensation von o-Toluidin mit Nitrobenzol und darauf folgender Reduction und Umlagerung. Farbenfabr., vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 52839 vom 18. Juni 1890.

Unsymmetrische Oxydiphenylbasen sind von Weinberg[1]) nach einer neuen, allgemein anwendbaren Methode erhalten, und von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Leop. Casella u. Co. in die Industrie eingeführt worden[2]). Diazobenzolchlorid verbindet sich mit p-Phenolsulfosäure zu einem o-Azofarbstoff

$$C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . S\overset{5}{O_3}H . \overset{2}{O}H$$

(über die Stellungsverhältnisse der Azofarbstoffe s. w. u.). Durch vorsichtige Behandlung mit saurer Zinnchlorürlösung wird dieser zu dem entsprechenden Hydrazokörper reducirt, welcher sich aber sogleich in die isomere Diphenylverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_2 . SO_3H . OH . NH_2 \end{array}$$

umlagert. Im Oxyazobenzol ist die p-Stelle besetzt (s. u.), weshalb seine Umlagerung zu einer Diphenylbase nicht gelingt. — Wird nun die obige Sulfosäure des Diamidooxydiphenyls resp. deren Chlorhydrat mit Wasser auf 180° erhitzt, so wird die Sulfogruppe glatt abgespalten, und man erhält das Sulfat der Oxybase:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OH . NH_2 \end{array}$$

Man kann auch die OH-Gruppe der Benzolazo-p-Phenolsulfosäure, bevor man sie reducirt, ätherificiren, z. B. durch Erhitzen mit Aethylbromid und Natronlauge, und erhält so den äthoxylirten Azokörper

$$C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . S\overset{5}{O_3}H . O\overset{2}{C_2}H_5.$$

Wird dieser in analoger Weise reducirt, so erhält man wieder zunächst die Sulfosäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_2 . SO_3H . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

und aus dieser, durch Elimination der Sulfogruppe das Diamidoäthoxydiphenyl:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

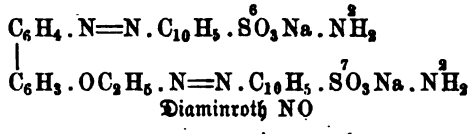
In gleicher Weise lassen sich homologe Verbindungen darstellen, sowie entsprechende Verbindungen der Naphtalinreihe u. s. f.

Die so zu erhaltenden unsymmetrischen Oxydiphenylbasen und ihre ätherartigen Derivate lassen sich mittelst salpetriger Säure in Tetrazokörper überführen, welche sich mit Phenolen und Aminen, resp. deren Sulfosäuren, zum

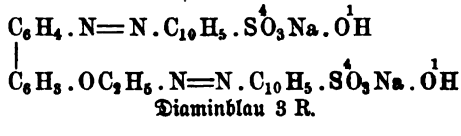
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3171 (1887). — [2]) D. R.-P. Nr. 46134 vom 12. Oct. 1887; Nr. 55648 vom 13. Oct. 1889 ꝛc.

Theil zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Sie besitzen ausgesprochene Anziehung zur Baumwollfaser, und werden von der oben genannten Firma als „Diaminfarbstoffe“ [1]) in den Handel gebracht, z. B.:

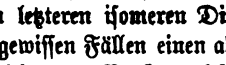


Diaminroth NO

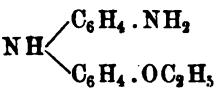


Diaminblau 3 R.

Bezüglich der Reactionsreihe, welche von den Azokörpern über die Hydrazoverbindungen zu den den letzteren isomeren Diphenylbasen führt, ist noch zu bemerken, daß dieselbe in gewissen Fällen einen abnormen Verlauf nimmt. Dies wurde zuerst fast gleichzeitig von P. Jacobson und W. Fischer [2]), von O. N. Witt und Chr. Schmidt [3]) und von E. Täuber [4]) beobachtet. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Constitution der Oxyazokörper, über welche weiter unten berichtet ist, reducirten die Erstgenannten das Benzolazophenetol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5$ mit saurer Zinnchlorürlösung. Der Körper wird hierdurch theilweise in Anilin, $C_6H_5.NH_2$ und p-Amidophenetol, $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2$ gespalten; indessen erstreckt sich dieser Vorgang nur etwa auf 25 Proc. des Aethers. Die Hauptreaction führt nur zur Addition von zwei Wasserstoffatomen, also zur Bildung der Hydrazoverbindung, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OC_2H_5$. Diese aber erfährt sogleich molekulare Umlagerung, welche jedoch weder zu einem Benzidin, noch zu einem Diphenylin führt, sondern zum Aethoxyamidodiphenylamin



Die Benzidinumlagerung ist also gewissermaßen „auf halbem Wege“ stehen geblieben. — Weitere Untersuchungen über diese interessante Reaction, welche zweckmäßig als „Semidinumlagerung“ bezeichnet worden ist, ergaben, daß neben der obigen Base in kleinerer Menge noch eine isomere Verbindung



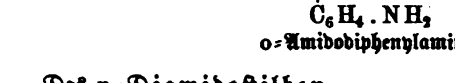
entsteht. Ferner ergaben Versuche an homologen Verbindungen einen bemerkenswerthen Einfluß der Isomerie auf den Verlauf des Processes, derart,

---

[1]) Unter dem Namen „Diaminfarbstoffe“ gehen freilich auch einige Producte, welche sich nicht vom Aethoxybenzidin, sondern vom Benzidin bezw. Tolidin ableiten. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 992 (1892). — [3]) Ibid. 1013. — [4]) Ibid. 1019.

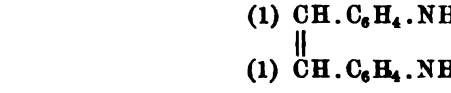
daß in gewissen Fällen Diphenylbasen, in anderen „Semidinbasen" gebildet werden. Hier kann auf die näheren Ergebnisse nur verwiesen werden[1]).

Auch bei der Umlagerung des Hydrazobenzols bildet sich, wie E. Nölting und Alfr. Meyer[2]) fanden, neben Benzidin und Diphenylin, eine kleine Menge der isomeren Semidinbase:

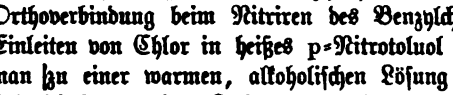


o-Amidodiphenylamin.

Das p-Diamidostilben



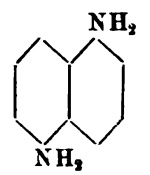
wird mittelst des p-Nitrobenzylchlorids bereitet, welches sich neben der Orthoverbindung beim Nitriren des Benzylchlorides bildet, oder auch durch Einleiten von Chlor in heißes p-Nitrotoluol erhalten werden kann. Bringt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid einen Ueberschuß wässeriger Kalilauge, so scheidet sich sofort, unter heftiger Reaction, das p-Dinitrostilben in gelben Flocken ab[3]):



2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid — p-Dinitrostilben.

Letzteres wird dann zu p-Diamidostilben reducirt.

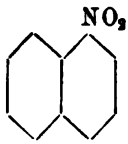
Zum 1,5-Naphtylendamin



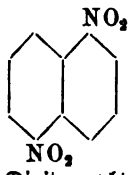
gelangt man durch Reduction des entsprechenden Dinitronaphtalins, oder auch durch Umsetzung des 1,5-Dioxynaphtalins, $C_{10}H_6(OH)_2$ mit Ammoniak. Bei der Nitrirung des Naphtalins tritt die Nitrogruppe stets in die α-Stellung; es entsteht zunächst α-Mononitronaphtalin; dann weiter die beiden isomeren Dinitronaphtaline 1,5 und 1,8:

---

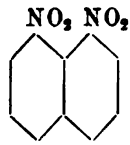
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 681, 688, 699 (1893). — [2]) Chem. Ztg. 18, 1095 (1894). — [3]) Strakosch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 328 (1873).



α-Nitronaphtalin



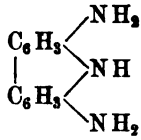
1,5-Dinitronaphtalin



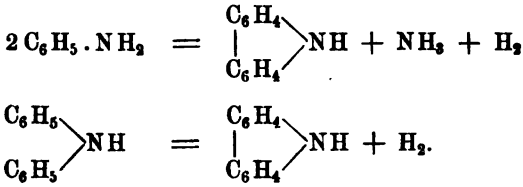
1,8-Dinitronaphtalin (Peri).

Sie liefern bei der Reduction die entsprechenden Basen.

Diamidocarbazol,

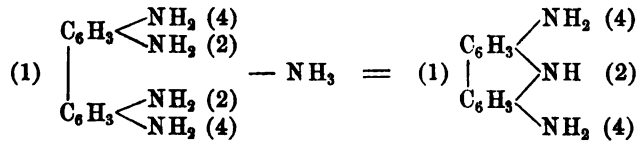


wird durch Nitriren und Amidiren von Carbazol erhalten. Das Carbazol ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers und geht bei seiner Verarbeitung in das Rohanthracen über. Aus diesem kann es gewonnen werden. Synthetisch wurde es erhalten beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin, oder von Anilin durch ein glühendes Rohr[1]):



Die letztere Reaction entspricht genau der Bildung von Diphenyl aus Benzol.

Ein dem eben besprochenen isomeres Diamidocarbazol erhielt E. Täuber[2]) aus m-Dinitrobenzidin, $NH_2.NO_2.C_6H_3—C_6H_3.NO_2.NH_2$. Durch Reduction giebt dieses Diamidobenzidin, welches beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck Ammoniak abspaltet. Die Bildung und Constitution der so entstehenden Base wird durch die Gleichung



ausgedrückt. Sie entspricht also hinsichtlich der Stellung der Amidogruppen zur Diphenylbindung genau dem Benzidin, und liefert auch wie dieses Azo-

---

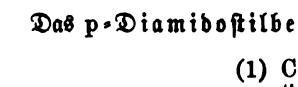
[1]) Gräbe, Liebig's Ann. d. Chem. 167, 125. — [2]) D. R.-P. Nr. 58165 vom 2. Nov. 1890.

daß in gewissen Fällen Diphenylbasen, in anderen „Semidinbasen" gebildet werden. Hier kann auf die näheren Ergebnisse nur verwiesen werden[1]).

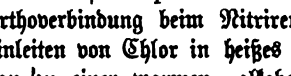
Auch bei der Umlagerung des Hydrazobenzols bildet sich, wie E. Nölting und Alfr. Meyer[2]) fanden, neben Benzidin und Diphenylin, eine kleine Menge der isomeren Semidinbase:

o-Amidodiphenylamin.

Das p-Diamidostilben



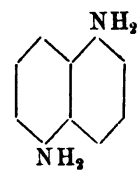
wird mittelst des p-Nitrobenzylchlorids bereitet, welches sich neben der Orthoverbindung beim Nitriren des Benzylchlorides bildet, oder auch durch Einleiten von Chlor in heißes p-Nitrotoluol erhalten werden kann. Bringt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid einen Ueberschuß wässeriger Kalilauge, so scheidet sich sofort, unter heftiger Reaction, das p-Dinitrostilben in gelben Flocken ab[3]):



2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid — p-Dinitrostilben.

Letzteres wird dann zu p-Diamidostilben reducirt.

Zum 1,5-Naphtylendamin



gelangt man durch Reduction des entsprechenden Dinitronaphtalins, oder auch durch Umsetzung des 1,5-Dioxynaphtalins, $C_{10}H_6(OH)_2$ mit Ammoniak. Bei der Nitrirung des Naphtalins tritt die Nitrogruppe stets in die α-Stellung; es entsteht zunächst α-Mononitronaphtalin; dann weiter die beiden isomeren Dinitronaphtaline 1,5 und 1,8:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 681, 688, 699 (1893). — [2]) Chem. Ztg. 18, 1095 (1894). — [3]) Strakosch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 328 (1873).

J. Messinger und G. Vortmann[1]) haben eine Methode zur Bestimmung von Phenolen angegeben, welche auf der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung beruht. Es bilden sich eigenthümliche, unlösliche Jodverbindungen, und aus der Menge der dabei verbrauchten Jodlösung läßt sich diejenige des vorhandenen Phenols berechnen. Die Methode ist u. a. auch auf β-Naphtol anwendbar. Wie F. W. Küster[2]) kürzlich angegeben hat, liefert sie aber nur unter bestimmten Concentrationsverhältnissen richtige Resultate.

Zur Gehaltsbestimmung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren benutzt W. Vaubel[3]) die Fähigkeit dieser Körper, in wässeriger Lösung, analog den Phenolen und Aminen der Benzolreihe, Brom aufzunehmen. Auch hier tritt das Brom stets in die o- oder p-Stellung zum OH bezw. NH_2. Je nach der Stellung der übrigen Substituenten können daher ein oder mehrere Bromatome aufgenommen werden. Vaubel untersuchte eine größere Anzahl der in der Technik verwendeten Verbindungen dieser Art auf ihr Verhalten gegen nascirendes Brom, und theilt dieselben auf Grund seiner Versuche in drei Klassen: 1. solche, welche meist nur 1 Atom Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction deutlich erkannt werden kann; 2. solche, die mehrere Atome Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction in Folge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist; 3. solche, welche unter analogen Umständen kein Brom aufnehmen. — Die Verbindungen der ersten Classe eignen sich natürlich am besten zur Bestimmung durch Bromiren. Dahin gehören z. B. die Naphtionsäure, $C_{10}H_6.\overset{4}{S}O_3H.\overset{1}{N}H_2$, die Nevile-Winther'sche Säure, $C_{10}H_6.\overset{4}{S}O_3H.\overset{1}{O}H$, die R-Säure, $C_{10}H_5(\overset{3,6}{S}O_3H)_2\overset{2}{O}H$ ꝛc. Zur zweiten Classe gehört u. a. die Brönner'sche Säure, $C_{10}H_6.\overset{6}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2$. — Die 2,6- und 2,6,8-Derivate nehmen nascirendes Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf; wohl aber werden sie in der Hitze bromirt, und zwar unter Umständen, welche eine Beobachtung der Endreaction gleichfalls erlauben.

Constitution der Azofarbstoffe.

Die Frage nach der näheren Atomgruppirung innerhalb des Moleküles der Azofarbstoffe ist während der letzten Jahre vielfach Gegenstand der Erörterung und experimentellen Prüfung gewesen. Zunächst handelte es sich um die Stellung, welche der in den Benzolkern eintretende Diazorest gegenüber den vorhandenen Amido- oder Hydroxylgruppen einnimmt. Aeltere Erfahrungen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2753 (1890). — [2]) Ibid. 27, 1905 (1894). — [3]) Chem. Ztg. 17, 1265, 1897 (1893).

hatten zu der Ansicht geführt, daß der Eingriff stets in der Parastellung zum OH oder NH_2 erfolgt (s. d. Werk S. 713). In der That ist dies beim Amidoazobenzol der Fall, welchem die Formel $C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}H_2$ zukommt, wie seine Spaltung in Anilin und p-Phenylendiamin beweist. — Von den drei Toluidinen hatte man mittelst des o- und m-Toluidins die entsprechenden Amidoazokörper erhalten:

$$C_6H_4 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2$$

o-Amidoazotoluol

$$C_6H_4 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{1}{N}{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2$$

m-Amidoazotoluol.

Das p-Toluidin dagegen hatte bei der Einwirkung von salpetriger Säure zwar die entsprechende Diazoamidoverbindung gegeben:

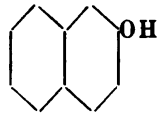
$$C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{1}{N}{=}N . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3;$$

diese aber hatte dem Versuche, sie in eine isomere Amidoazoverbindung umzulagern, widerstanden. Man erklärte dies durch den Umstand, daß im p-Toluidin „der Parapunkt" besetzt, und dadurch der Eingriff des Diazorestes in den Benzolkern ausgeschlossen sei. — Indessen standen schon damals der Verallgemeinerung der angenommenen Gesetzmäßigkeit einige Thatsachen entgegen. Mazara hatte aus Diazobenzolnitrat und p-Kresol den Azofarbstoff

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{O}H$$

erhalten[1]) und seine Angaben sind später von Liebermann und v. Kostanecki[2]), sowie von E. Nölting und Kohn[3]) bestätigt worden. Das p-Kresol, bei dem der „Parapunkt" gleichfalls besetzt ist, zeigte also hinsichtlich seiner Fähigkeit, sich mit Diazokörpern zu verbinden, nicht die Trägheit des p-Toluidins.

Ausgezeichnete Azofarbstoffe bildet ferner gerade das β-Naphtol



bei welchem die Parastellung gegenüber dem Hydroxyl ebenfalls nicht frei ist. Und im Chrysoïdin, welches durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf m-Phenylendiamin erhalten wird, und dem die Formel

$$C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{N}H_2$$

zukommt, tritt der Diazorest allerdings zu der einen Amidogruppe in p-Stellung, zur zweiten aber in die Orthostellung.

Auch die β-Naphtolfarbstoffe wurden bald als Orthoazokörper erkannt. Zu Anfang der 80er Jahre untersuchten C. Liebermann und P. Jacobson[4]) die folgenden drei Körper:

---

[1]) S. d. Werk S. 894. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 130, 876 (1884). — [3]) Ibid. 351 (1884). — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 211, 36 (1882).

$$C_6H_4 . \overset{4}{S}O_3H . \overset{1}{N}{=}N . C_{10}H_6 . \overset{\beta}{O}H$$

β-Naphtolorange

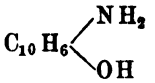
$$C_6H_3 . SO_3H . OCH_3 . N{=}N . C_{10}H_6 . \overset{\beta}{O}H$$

Ponceau 3 G[1])

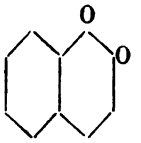
$$C_{10}H_6 . SO_3H . N{=}N . C_{10}H_6 . \overset{\beta}{O}H$$

Echtroth.

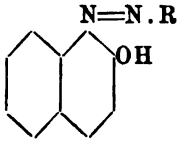
Sie spalteten dieselben durch Reduction und erhielten aus allen dasselbe Amido-β-Naphtol



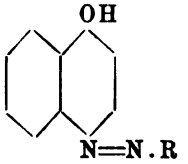
Dieses gab bei der Oxydation β-Naphtochinon; da aber Liebermann und Jacobson für diesen Körper die Formel



bewiesen, so folgt hieraus für die untersuchten β-Naphtolfarbstoffe, daß der Eintritt des Diazorestes im Sinne des Schemas



erfolgt ist. Derselbe ist also zum Hydroxyl in Orthostellung getreten. — Dies ist die Folge des besetzten Parapunktes; das α-Naphtol, bei welchem die Parastellung frei ist, giebt unter entsprechenden Umständen Paraazokörper:



Es wurde dies z. B. für das α-Naphtolorange

$$C_6H_4 . \overset{4}{S}O_3K . \overset{1}{N} = N . C_{10}H_6 . \overset{\alpha}{O}H$$

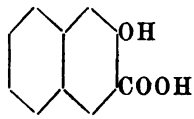
von Liebermann und Jacobson[2]) dadurch bewiesen, daß sie diesen Farbstoff durch Reduction spalteten und das dabei gebildete Amido-β-Naphtol, $C_{10}H_6\langle^{NH_2}_{OH}$ durch Oxydation in α-Naphtochinon:

---

[1]) Scheint jetzt nicht mehr im Handel zu sein. — [2]) l. c.

Naphtalinreihe kommt hier insbesondere in Betracht die β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°[1]).

Sie wird, ganz analog der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium, $C_{10}H_7.ONa$ bei 200 bis 300° erhalten[2]). Ihre Constitution[3]) entspricht der Formel $2,3\,C_{10}H_6.OH.COOH$ =



Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Umsetzung der so erhaltenen Sulfosäuren mit Aetznatron bezw. Ammoniak gelangt man von der 2,3-Oxynaphtoësäure zu weiteren Derivaten, z. B. einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H(OH)_2COOH$, einer β-Amidonaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2NH_2.COOH$, einer Amidooxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2.COOH$, und zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren, $C_{10}H_5(OH)_2.COOH$[4]). Diese verschiedenen Derivate können gleichfalls zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe dienen.

Was die Darstellung der für die substantiven Baumwollfarbstoffe dienenden Diamine betrifft, welche durch Nitrit in Tetrazokörper übergeführt werden und dann zur Combination gelangen, so kommen hier zunächst das Benzidin und sein Homologes, das o-Tolidin in Betracht. Die bekannte Reihe von Umsetzungen, welche zu diesen Körpern führt, wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.NO_2 & & C_6H_5.N \\ & -O_4 \quad = & \| \\ C_6H_5.NO_2 & & C_6H_5.N \\ \text{2 Mol. Nitrobenzol} & & \text{Azobenzol} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & & C_6H_5.NH \\ \| & +H_2 \quad = & | \\ C_6H_5.N & & C_6H_5.NH \\ \text{Azobenzol} & & \text{Hydrazobenzol} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.NH & & C_6H_4.NH_2 \\ | & = & | \\ C_6H_5.NH & & C_6H_4.NN_2 \\ \text{Hydrazobenzol} & & \text{Benzidin.} \end{array}$$

Die letzte Reaction, welche in einer intramolekularen Umlagerung besteht, vollzieht sich in Gegenwart von Salzsäure. Sie führt als Hauptproduct zum

---

[1]) R. Schmitt u. E. Burkard, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2702 (1887); Dr. F. v. Heyden, Nachf. D. R.-P. Nr. 50341 vom 1. Juni 1889. — [2]) Bei niederer Temperatur entsteht die isomere $C_{10}H_6.\overset{2}{O}H.\overset{1}{COOH}$. — [3]) St. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1640 (1892); 26, 2897 (1893) u. A. — [4]) Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel, D. R.-P. Nr. 67000 vom 1. März 1892; Nr. 69357 vom 19. Aug. 1892; Nr. 69740 vom 8. Sept. 1892.

Benzidin oder p-Diamidodiphenyl, während gleichzeitig eine gewisse Menge der isomeren Basen Diphenylin oder o-p-Diamidodiphenyl und o-Amidodiphenylamin entsteht (s. S. 1256). Wie schon oben erörtert, ist aber nur die erstere Base zur Erzeugung substantiver Baumwollfarbstoffe brauchbar.

Auch unter den Tolidinen ist vor allem das aus dem o-Nitrotoluol zu erhaltende o-Tolidin, bei welchem gleichfalls die beiden Amidgruppen in p-Stellung zur Diphenylbindung stehen, zur Darstellung substantiver Farbstoffe geeignet. — Bei der Erzeugung dieser Körper ist es übrigens nicht immer nöthig, die betreffenden Hydrazokörper zu isoliren; vielmehr kann die Reduction des Azobenzols und die Umlagerung des zunächst gebildeten Hydrazokörpers auch in einer Operation ausgeführt werden.

Die unsymmetrischen Diphenylbasen, wie

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.CH_3.NH_2 \end{array}$$

werden in ganz analoger Weise wie die symmetrischen Verbindungen erhalten: man reducirt nur statt eines einzelnen Nitrokörpers ein Gemisch gleicher Moleküle verschiedener Verbindungen. Das obige Diamidophenyltolyl wird durch Reduction und nachherige Umlagerung einer Mischung von 1 Mol. Nitrobenzol und 1 Mol. o-Nitrotoluol erhalten [1]).

Auch die Basen vom Typus des Dianisidins

$$\begin{array}{l} C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.OCH_3.NH_2 \end{array}$$

verdanken ihre Bildung derselben Reaction. Zur Darstellung des Dianisidins geht man, statt vom Nitrobenzol, vom o-Nitrophenol aus; dieses wird in den Methyläther, das o-Nitroanisol, verwandelt und letzteres dann, ganz wie Nitrobenzol, reducirt und umgelagert:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.NO_2 \\ C_6H_4.OCH_3.NO_2 \\ \text{2 Mol. o-Nitroanisol} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_4.OCH_3.N \\ \text{o-Azoanisol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OCH_3.NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4.OCH_3.NH \\ \text{o-Hydrazoanisol} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.OCH_3.NH_2 \\ \text{o-Anisidin.} \end{array}$$

Auch in dem o-Anisidin befinden sich die beiden NH_2 in p-Stellung zur Diphenylbindung.

---

[1]) Eine Modification dieses Verfahrens besteht in der Condensation von o-Toluidin mit Nitrobenzol und darauf folgender Reduction und Umlagerung. Farbenfabr., vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 52839 vom 18. Juni 1890.

Unsymmetrische Oxydiphenylbasen sind von Weinberg[1]) nach einer neuen, allgemein anwendbaren Methode erhalten, und von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Leop. Casella u. Co. in die Industrie eingeführt worden[2]). Diazobenzolchlorid verbindet sich mit p-Phenolsulfosäure zu einem o-Azofarbstoff

$$C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . S\overset{5}{O}_3H . O\overset{2}{H}$$

(über die Stellungsverhältnisse der Azofarbstoffe s. w. u.). Durch vorsichtige Behandlung mit saurer Zinnchlorürlösung wird dieser zu dem entsprechenden Hydrazokörper reducirt, welcher sich aber sogleich in die isomere Diphenylverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_2 . SO_3H . OH . NH_2 \end{array}$$

umlagert. Im Oxyazobenzol ist die p-Stelle besetzt (s. u.), weshalb seine Umlagerung zu einer Diphenylbase nicht gelingt. — Wird nun die obige Sulfosäure des Diamidooxydiphenyls resp. deren Chlorhydrat mit Wasser auf 180° erhitzt, so wird die Sulfogruppe glatt abgespalten, und man erhält das Sulfat der Oxybase:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OH . NH_2 \end{array}$$

Man kann auch die OH-Gruppe der Benzolazo-p-Phenolsulfosäure, bevor man sie reducirt, ätherificiren, z. B. durch Erhitzen mit Aethylbromid und Natronlauge, und erhält so den äthoxylirten Azokörper

$$C_6H_5 . N{=}\overset{1}{N} . C_6H_3 . S\overset{5}{O}_3H . O\overset{2}{C}_2H_5.$$

Wird dieser in analoger Weise reducirt, so erhält man wieder zunächst die Sulfosäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_2 . SO_3H . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

und aus dieser, durch Elimination der Sulfogruppe das Diamidoäthoxydiphenyl:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

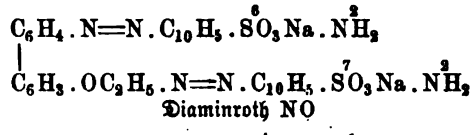
In gleicher Weise lassen sich homologe Verbindungen darstellen, sowie entsprechende Verbindungen der Naphtalinreihe u. s. f.

Die so zu erhaltenden unsymmetrischen Oxydiphenylbasen und ihre ätherartigen Derivate lassen sich mittelst salpetriger Säure in Tetrazokörper überführen, welche sich mit Phenolen und Aminen, resp. deren Sulfosäuren, zum

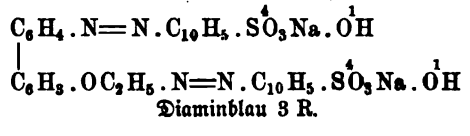
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3171 (1887). — [2]) D. R.-P. Nr. 46134 vom 12. Oct. 1887; Nr. 55648 vom 13. Oct. 1889 ꝛc.

Theil zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Sie besitzen ausgesprochene Anziehung zur Baumwollfaser, und werden von der oben genannten Firma als „Diaminfarbstoffe“ [1]) in den Handel gebracht, z. B.:

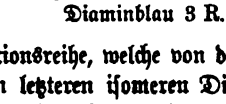


Diaminroth NO

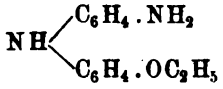


Diaminblau 3 R.

Bezüglich der Reactionsreihe, welche von den Azokörpern über die Hydrazoverbindungen zu den den letzteren isomeren Diphenylbasen führt, ist noch zu bemerken, daß dieselbe in gewissen Fällen einen abnormen Verlauf nimmt. Dies wurde zuerst fast gleichzeitig von P. Jacobson und W. Fischer [2]), von O. N. Witt und Chr. Schmidt [3]) und von E. Täuber [4]) beobachtet. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Constitution der Oxyazokörper, über welche weiter unten berichtet ist, reducirten die Erstgenannten das Benzolazophenetol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5$ mit saurer Zinnchlorürlösung. Der Körper wird hierdurch theilweise in Anilin, $C_6H_5.NH_2$ und p-Amidophenetol, $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2$ gespalten; indessen erstreckt sich dieser Vorgang nur etwa auf 25 Proc. des Aethers. Die Hauptreaction führt nur zur Addition von zwei Wasserstoffatomen, also zur Bildung der Hydrazoverbindung, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OC_2H_5$. Diese aber erfährt sogleich molekulare Umlagerung, welche jedoch weder zu einem Benzidin, noch zu einem Diphenylin führt, sondern zum Aethoxyamidodiphenylamin



Die Benzidinumlagerung ist also gewissermaßen „auf halbem Wege“ stehen geblieben. — Weitere Untersuchungen über diese interessante Reaction, welche zweckmäßig als „Semidinumlagerung“ bezeichnet worden ist, ergaben, daß neben der obigen Base in kleinerer Menge noch eine isomere Verbindung



entsteht. Ferner ergaben Versuche an homologen Verbindungen einen bemerkenswerthen Einfluß der Isomerie auf den Verlauf des Processes, derart,

---

[1]) Unter dem Namen „Diaminfarbstoffe“ gehen freilich auch einige Producte, welche sich nicht vom Aethoxybenzidin, sondern vom Benzidin bezw. Tolidin ableiten. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 992 (1892). — [3]) Ibid. 1013. — [4]) Ibid. 1019.

in Azofarbstoffe überzuführen[1]). Allerdings werden von diesen gute Ausbeuten nur unter ganz bestimmten, in jedem Falle erst festzustellenden Bedingungen erhalten, während bei weniger vorsichtiger Arbeit unlösliche, theerige Producte in großen Mengen entstehen. So wird das Benzolazobrenzkatechin, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)_2$ nur in geringen Mengen erhalten, wenn man Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung auf Brenzkatechin einwirken läßt, reichlich aber in alkoholischer Lösung. Es scheidet sich als granatrother Niederschlag ab und wird nach passender Reinigung aus Alkohol krystallisirt erhalten. Dabei tritt es je nach den Bedingungen in drei verschiedenen Modificationen auf, welche sich nach Belieben in einander verwandeln lassen. Die gewöhnliche stabile Form bildet tief granatrothe Nadeln oder Prismen und Drusen mit blauem Flächenschimmer; eine labile Form erscheint in goldglänzenden Blättchen, und die dritte, wieder stabile Modification wird in undeutlichen Krystallen erhalten. — Das Benzolazobrenzkatechin ist in Wasser sehr schwer löslich; es ist ein Farbstoff, welcher in Folge der Anwesenheit zweier in o-Stellung befindlicher Hydroxylgruppen die Fähigkeit besitzt, Beizen anzufärben (s. o. S. 1227). — Mit andern Diazokörpern vereinigt sich das Brenzkatechin zu ähnlichen Azofarbstoffen. Das Benzolazobrenzkatechin wurde übrigens auch auf einem Umwege erhalten, indem Brenzkatechin zuerst in das Monobenzoat,

$$C_6H_4(OC_7H_5O)OH$$

übergeführt, dieses mit Diazobenzolchlorid combinirt und dann die Benzoylgruppe wieder abgespalten wurde.

Derselbe indirecte Weg führte dann auch zu den Azoderivaten des dritten Dioxybenzols, des Hydrochinons, (1,4) $C_6H_4(OH)_2$. Das Monobenzoat dieses Phenols vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit Diazobenzolchlorid, und der erhaltene Azofarbstoff wird dann durch alkoholisches Kali verseift und dadurch in das Benzolazohydrochinon oder Anilinazohydrochinon übergeführt:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{1,4\text{-}C_6H_4(OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{Monobenzolhydrochinon}}{C_6H_4.OC_7H_5O.OH}$$

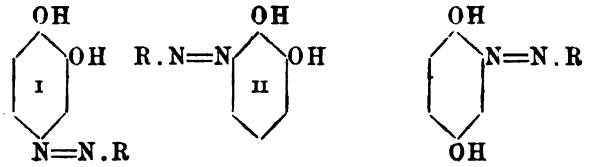
$$\longrightarrow \underset{\text{Benzoat des Benzolazohydrochinons}}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_3.OC_7H_5O.OH} \longrightarrow \underset{\text{Benzolazohydrochinon.}}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)_2}$$

Auch aus dem Hydrochinon konnten in entsprechender Weise mittelst anderer Diazoverbindungen ähnliche Farbstoffe erhalten werden.

Was die Constitution dieser Körper betrifft, so kann die der Hydrochinonfarbstoffe nicht zweifelhaft sein, da p-Derivate mit gleichen Substituenten bei weiterer Substitution nur ein Triderivat geben können; für die Brenzkatechinkörper sind nach ihrer Bildung zwei Formeln möglich:

---

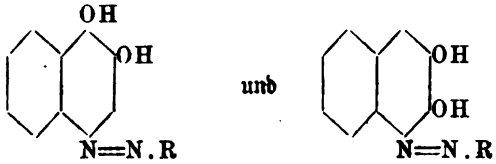
[1]) O. N. Witt, Fr. Mayer und E. S. Johnson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 1072, 1908 (1893).



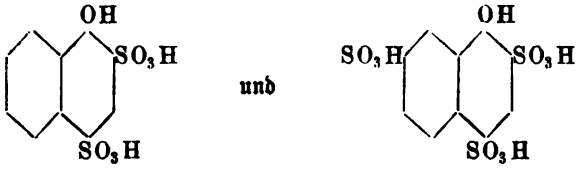
Brenzkatechinfarbstoff Hydrochinonfarbstoff

Von diesen hat wohl I gegenüber II die größere Wahrscheinlichkeit. In allen Fällen ist hier der Azorest zu einem OH in die m-Stellung getreten, und die directe Bildung der Brenzkatechinkörper zeigt unzweifelhaft, daß das „Chrysoïdingesetz" eine Einschränkung erfahren muß. Immerhin erfolgt die Vereinigung der Diazokörper mit Brenzkatechin nur unter besonderen Verhältnissen, und nicht mit der Leichtigkeit, wie bei dem Resorcin (m-Dioxybenzol). — Die Bildung der Hydrochinonfarbstoffe auf indirectem Wege hat dagegen mit dem Chrysoïdingesetze nichts zu thun, da bei diesem Vorgange das eine der beiden Phenolhydroxyle durch die Benzoylgruppe neutralisirt ist und daher auf den Verlauf des Paarungsprozesses keinen Einfluß üben kann.

Wie bereits angeführt, vereinigt sich auch das 1,2-Dioxynaphtalin mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen; und dasselbe constatirte später P. Friedländer von dem 2,3-Dioxynaphtalin[1]). Ueber die Constitution dieser Farbstoffe läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen; sie wird vielleicht mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die Formeln



ausgedrückt. Man könnte vielleicht vermuthen, daß bei diesen Reactionen der Diazorest in den zweiten Benzolkern des Naphtalins getreten wäre. Aber dies ist deshalb wenig wahrscheinlich, weil die beiden Säuren



sich nicht mit Diazokörpern combiniren lassen. Es scheint also auch in der Naphtalinreihe dieser Vorgang an das Vorhandensein einer freien o- oder p-Stellung gegenüber dem OH bezw. NH_2 gebunden zu sein.

Faßt man alle bisherigen Erfahrungen zusammen, so kommt man zu dem folgenden Ergebniß. Der Diazorest tritt in erster Linie stets in p-Stellung zu der NH_2- oder OH-Gruppe; in zweiter Linie in die o-Stellung. In die

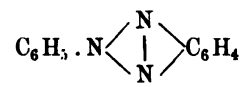
[1]) S. o. S. 1228.

m-Stellung tritt er nur ausnahmsweise, und zwar nur dann, wenn eine zweite NH_2- oder OH-Gruppe vorhanden ist, zu welcher er die p- oder o-Stellung einnehmen kann. Es ist dann offenbar der positive Einfluß dieser Gruppe größer als der Widerstand gegen die Einnahme der m-Stellung zu der andern. Ein Fall, daß der Diazorest zu einem OH oder NH_2 in m-Stellung getreten wäre, wenn nicht eine zweite solche Gruppe vorhanden ist, zu der er die p- oder o-Stellung einnehmen könnte, ist bisher nicht bekannt.

Eine Bestätigung für die Thatsache, daß unter Umständen auch bei unbesetzter p-Stellung der Diazorest in die o-Stellung zu einer OH- oder NH_2-Gruppe treten kann, ist der von L. Gattermann und Wichmann[1]) geführte Nachweis, daß bei der technischen Bereitung des Amidoazobenzols, neben der Paraverbindung, auch eine kleine Menge von Orthoamidoazobenzol,

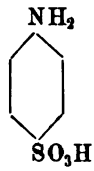
$$C_6H_5 . N = \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{2}{N}H_2$$

gebildet wird. (Der Körper soll nach Janovsky[2]) auch durch Nitriren von Azobenzol und vorsichtige Reduction des so entstehenden o-Nitroazobenzols erhalten werden können; die gemachten Angaben lassen aber über diesen Sachverhalt kein sicheres Urtheil zu und sprechen eher für die Metaverbindung.) Doch tritt es nicht als solches auf, sondern in Form eines Oxydationsproductes, des Phenylazimidobenzols



welches sich den, von Zincke entdeckten, regelmäßig bei der Oxydation von o-Amidoazokörpern auftretenden Verbindungen anreiht, über welche weiter unten berichtet ist. — Sonderbarerweise wurde als zweites Nebenproduct der Amidoazobenzolgewinnung auch eine kleine Menge Amidodiphenyl $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix}$ ermittelt.

Indessen ist doch die Neigung zur Bildung von o-Azofarbstoffen in der Benzolreihe keineswegs eine allgemeine. So scheint die p-Sulfanilsäure



dazu gar nicht befähigt zu sein. Zwar läßt sich z. B. 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. Sulfanilsäure zu einem, Sulfanilgelb genannten Farbstoff com-

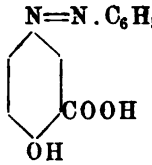
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1633 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2157 (1886); ibid. Ref. 440; ibid. 20, 360 (1887).

biniren[1]); doch zeigt diese Verbindung durchaus nicht den Charakter eines wahren Disazofarbstoffes; sie färbt thierische und pflanzliche Faser nur schwach und unecht gegen Licht; beim Erwärmen mit Säuren zersetzt sie sich unter Stickstoffentwickelung. Letzteres Verhalten führt zu der Vermuthung, daß das sogenannte Sulfanilgelb eine Diazoamidoverbindung sein dürfte:

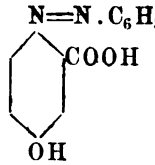
$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \end{array}$$

Doch ist hervorzuheben, daß die Eigenschaft, beim Kochen mit Säuren Stickstoff zu entwickeln, außer den Diazo- und Diazoamidokörpern gerade auch einigen Ortho-Azofarbstoffen zukommt, wie wir weiter unten erfahren werden[2]).

Deutlicher noch tritt die geringe Fähigkeit gewisser Benzolderivate zur Bildung von o-Azofarbstoffen bei den Oxybenzoësäuren hervor, deren Verhalten in dieser Hinsicht kürzlich von St. v. Kostanecki und Zibell[3]) studirt worden ist. Die o- und m-Oxybenzoësäure combiniren sich in normaler Weise mit Diazobenzolchlorid und bilden die beiden isomeren Farbstoffe



und



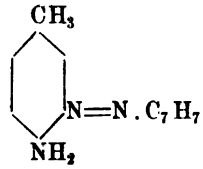
Die p-Oxybenzoësäure vereinigt sich zwar auch scheinbar in ganz entsprechender Weise mit Diazokörpern, was seiner Zeit P. Grieß zu der Folgerung führte, daß sie zur Bildung von Körpern $R.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH$ befähigt sei[4]). v. Kostanecki und Zibell haben aber gezeigt, daß die Reaction zwischen p-Oxybenzoësäure und Diazokörpern thatsächlich einen ganz anderen Verlauf nimmt. Der Diazorest erzwingt sich gewissermaßen die Parastellung, indem er die daselbst befindliche Carboxylgruppe verdrängt: unter Abspaltung von Kohlensäure bildet sich gewöhnliches Oxyazobenzol, neben etwas Benzoldisazophenol:

$$\begin{aligned} & C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_4.\overset{4}{O}H.\overset{1}{C}OOH \\ = & C_6H_5.N{=}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H + CO_2 + HCl \\ & 2\,C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_4.OH.COOH \\ = & (C_6H_5.N{=}N)_2C_6H_3.OH + CO_2 + 2\,HCl. \end{aligned}$$

Diese Thatsachen zeigen, wie groß die Neigung der eigentlichen Benzolderivate ist, den Diazorest in der Parastellung zu vorhandenen OH- resp. NH_2-Gruppen aufzunehmen. Ist diese Stelle besetzt, so hängt der Verlauf der Reaction offenbar wesentlich von der Natur des daselbst befindlichen Substitu-

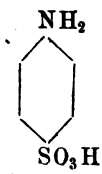
[1]) Farbenfabr. Fr. Bayer u. Co. D. R.-P. Nr. 32958, v. 20. Nov. 1884. — [2]) Die der Sulfanilsäure entsprechende p-Phenolsulfosäure, $1,4\text{-}C_6H_4.SO_3H.OH$ vereinigt sich dagegen mit Diazokörpern glatt zu o-Azofarbstoffen (s. S. 1254). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1695 (1891). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 338 (1884).

enten ab: eine CH_3-Gruppe disponirt zum Eintritt des Diazorestes in die o-Stellung, wie die Bildung von p-Azoamidotoluol, beweist:

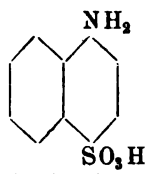


Die in p-Stellung zu NH_2 befindliche Sulfogruppe scheint den Eintritt des Diazorestes zu verhindern, während die neben einem OH nur lose gebundene Carboxylgruppe die p-Stellung dem Diazoreste räumt und in Form von Kohlensäure abgespalten wird.

Auch in der Naphtalinreihe tritt, wie wir bereits gesehen, der Diazorest zunächst in die p-Stelle zum OH oder NH_2, falls dieselbe frei ist. Doch zeigen die Naphtalinderivate eine weit größere Neigung zur Bildung von o-Azofarbstoffen, als sie sich in der Benzolreihe zu erkennen giebt. Die Leichtigkeit, mit der gerade β-Naphtol und auch β-Naphtylamin sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen von zum Theil hervorragenden Eigenschaften vereinigen, ist ein deutliches Beispiel hierfür, da in diesen Naphtalinverbindungen ja die p-Stelle besetzt ist. — Es giebt aber noch weitere Thatsachen, welche diesen Sachverhalt erläutern. Die beiden Säuren



p-Sulfanilsäure



Naphtionsäure

entsprechen einander in ihrer Constitution so vollkommen, daß man die Naphtionsäure als p-Sulfanilsäure der Naphtalinreihe bezeichnen könnte. Ihr Verhalten zu Diazokörpern ist aber ein durchaus verschiedenes. Während die Sulfanilsäure, wie wir sahen, dabei eigentliche Azofarbstoffe gar nicht zu bilden scheint, ist die Naphtionsäure gerade durch die besondere Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie sich mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen vereinigen läßt. Einer dieser Körper, das Congoroth ist hinsichtlich seiner näheren Constitutionsverhältnisse von O. N. Witt[1]) untersucht worden. Dieser Farbstoff entsteht aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid und 2 Mol. Naphtionsäure und hat die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5 . SO_3Na . NH_2 \end{array}$$

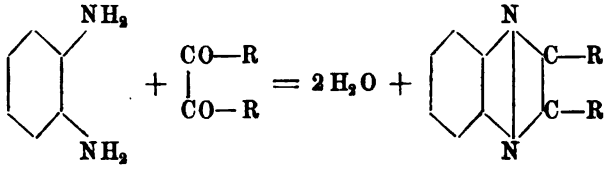
Mit dem farbschwachen „Sulfanilgelb" aus Tetrazodiphenylchlorid und Sulfanilsäure hat er wenig gemein; die Untersuchung seiner Spaltungsproducte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 1719 (1886).

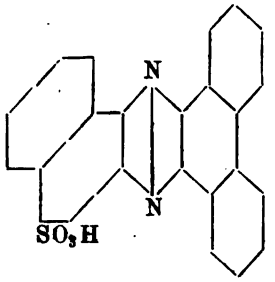
ließ ihn als einen echten Ortho-Azokörper erkennen. Er giebt bei der Reduction eine Diamidonaphtalinsulfosäure

$$C_{10}H_5 . SO_3H . (NH_2)_2$$

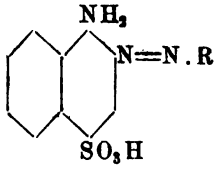
von welcher sich nachweisen ließ, daß sie die beiden Amidgruppen in der o-Stellung enthält. Sie verbindet sich nämlich mit Phenanthrenchinon in der für o-Diamine charakteristischen Weise, und bildet damit ein Chinoxalin. Die Reaction zwischen o-Diaminen und Diketonen verläuft im Sinne des Schemas:



Die Diamidonaphtalinsulfosäure aus dem Congo giebt nun mit Phenanthrenchinon die mit sehr charakteristischen Eigenschaften begabte Verbindung



Die Vereinigung der Naphtionsäure mit dem Tetrazodiphenylchlorid erfolgt also, da die Parastellung besetzt ist, in der That in der Orthostellung. In entsprechender Weise werden auch die übrigen, durch Verbindung der Naphtionsäure mit Diazokörpern zu erhaltenden Farbstoffe wahre Orthoazokörper sein, deren Constitution in der Formel

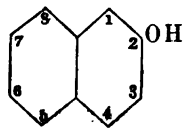


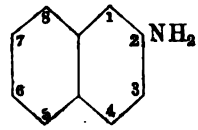
ihren Ausdruck findet.

Noch in einem Punkte bietet die Bildung und Constitution der Azofarbstoffe in der Naphtalinreihe eine Eigenthümlichkeit dar, welcher wir freilich bei den Benzolkörpern der Natur der Sache nach nicht begegnen können. Wie wir sahen, können β-Naphtol und β-Naphtylamin

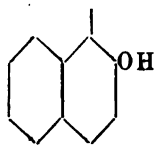
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 1719 (1886).

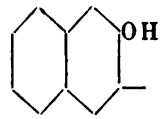




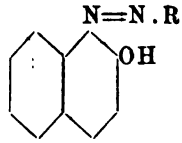
da bei ihnen die Parastelle besetzt ist, nur Orthoazofarbstoffe bilden. Nun weisen diese β-Verbindungen aber zwei Orthostellungen auf, nämlich 1,2 und 2,3. Es wäre denkbar, daß bei der Bildung von Azokörpern aus dem β-Naphtol der Eingriff des Diazorestes in jeder dieser beiden o-Stellungen erfolgen könnte:



oder



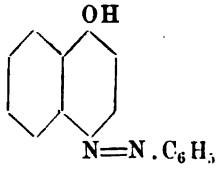
und das Gleiche könnte man vermuthen hinsichtlich der Bildung von Azokörpern aus dem β-Naphtylamin. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint aber der Eingriff des Diazorestes in das β-Naphtol und β-Naphtylamin nur in der Stellung 1,2 zu erfolgen, niemals aber in 2,3. Wir kennen in der That nur die β-Naphtolazokörper vom Schema



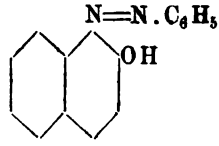
wie sie schon oben formulirt wurden, während 2,3-Verbindungen entsprechender Art nicht existenzfähig zu sein scheinen. Dasselbe gilt von den Azoderivaten des β-Naphtylamins.

Während also bei den Benzolderivaten die beiden einander ja gleichwerthigen o-Stellungen 1,6 und 1,2 in gleicher Weise von dem Diazoreste besetzt werden können, steht im Molekül des β-Naphtol und β-Naphtylamins hierfür nur die α-Orthostellung 1,2 zur Verfügung.

Die Constitution der o-Azofarbstoffe hat aber noch in anderer Richtung Anlaß zu Erörterungen und experimentellen Untersuchungen gegeben, welche im Laufe der Zeit bedeutende Dimensionen angenommen und zu einer umfangreichen Literatur geführt haben. Im Jahre 1883 theilte C. Liebermann[1]) eine, von S. Pfaff gemachte Beobachtung mit, nach welcher zwischen den Azofarbstoffen des α- und β-Naphtols



und

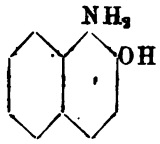


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2858 (1883).

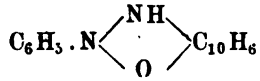
ein wesentlicher Unterschied im chemischen Verhalten besteht; während das Benzolazo-α-Naphtol, wie zu erwarten, deutlich saure Eigenschaften besitzt und sich schon in kaltem, verdünntem Alkali mit Leichtigkeit auflöst, wird die entsprechende β-Verbindung selbst von stärkerem Alkali in der Kälte gar nicht, und beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge gelöst, um alsdann beim Erkalten unverändert wieder auszufallen. Liebermann untersuchte beide Körper genauer und constatirte, daß sie dieselbe Zusammensetzung haben. — Diese Verschiedenheit im Verhalten deutet auf eine abweichende Constitution, und man könnte annehmen, daß das sogenannte Benzolazo-β-Naphtol ein, den Diazoamidoverbindungen entsprechendes Zwischenproduct

$$C_6H_5 . N{=}N . OC_{10}H_7$$

sei. Dem aber widerspricht schon die große Beständigkeit des Körpers, vor allem aber sein Verhalten bei der Reduction, wodurch er in Anilin- und α-Amido-β-Naphtol



zerlegt wird. Letzteres konnte durch seine Ueberführung in β-Naphtochinon unzweifelhaft als solches charakterisirt werden. — Hieraus aber ist zu schließen, daß der Diazobenzolrest in den Naphtalinkern eingegriffen hat, und zwar ganz normal an Stelle des zum β-OH in Orthostellung befindlichen α-Wasserstoffatoms. Man könnte demnach für das Benzolazo-β-Naphtol die folgende Formel annehmen:



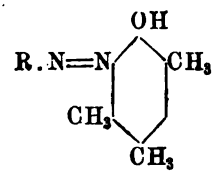
welche die Alkaliunlöslichkeit des Körpers erklärt. Analoge Constitution müßte dann auch für die sulfurirten Azoderivate des β-Naphtols angenommen werden, welche jedoch in Folge der Anwesenheit der Sulfogruppen sauren Charakters sind. Es wäre aber denkbar, daß die Besonderheit der β-Naphtolazokörper, welche gerade ihre technische Wichtigkeit bedingt, eben auf diese abweichende Constitution zurückzuführen ist.

Merkwürdig ist, daß die Azoderivate des p-Kresols die Alkaliunlöslichkeit der β-Naphtolderivate nicht theilen. Das Benzolazo-p-Kresol, $C_6H_5 . N = \overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{5}{C}H_3 . \overset{2}{O}H$ ist nach Liebermann und v. Kostanecki[1]) in kaltem Alkali vollständig löslich; die Angaben von E. Nölting und Kohn[2]) stimmen hiermit freilich nicht genau überein, da sie fanden, daß bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine stark alkalische Lösung von p-Kresol sich der freie Azofarbstoff ausscheidet. Im Uebrigen sagen sie, daß derselbe sich wenig in concentrirten, leicht in verdünnten warmen Alkalien löse.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 131 (1884). — [2]) Ibid. 352.

Andere o-Azofarbstoffe wurden von Liebermann und v. Kostanecki[1]) mittelst des sogenannten symmetrischen Cumenols, $C_6H_2.\overset{5}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{1}{O}H$ erhalten. Sie haben die Constitution



und sind, sofern sie keine Sulfogruppen enthalten, ebenso unlöslich in Alkalien wie die β-Naphtol-Körper.

Bald nach den eben besprochenen Beobachtungen über die o-Azoderivate des β-Naphtols wurden auch an gewissen o-Amidoazokörpern Thatsachen constatirt, welche auf eine abweichende Constitution derselben hinwiesen. Dieselben wurden in Zincke's Laboratorium aufgefunden und sind von ihm und seinen Schülern eingehend studirt worden. 1885 bemerkte Lawson[2]), daß die Azoderivate des β-Naphtylamins beim Kochen mit verdünnten Säuren sich unter Stickstoffentwickelung zersetzen. Benzolazo-β-Naphtylamin wurde so durch Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure in Phenol, β-Naphtylamin und Stickstoff gespalten; es verhält sich hierbei also nicht wie ein wahrer Azokörper, sondern wie eine Diazoamidoverbindung:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_{10}H_7 + H_2O = C_6H_5.OH + C_{10}H_7.NH_2 + N_2.$$

Gegen Reductionsmittel dagegen zeigt es die Natur eines echten Amidoazokörpers und liefert Naphtylendiamin offenbar neben Anilin:

$$C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2 + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_6(NH_2)_2.$$

β-Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.\overset{\beta}{N} = N.C_{10}H_6.\overset{\beta}{N}H_2$, sowie verschiedene andere Azoderivate des β-Naphtylamins zeigen ein ganz analoges Verhalten[3]).

Zincke hat diese Beobachtungen erweitert und wichtige Beiträge zur Kenntniß der o-Amidoazokörper geliefert. Er fand zunächst, daß auch das Chrysoïdin, welches zugleich o- und p-Azokörper ist,

$$C_6H_5.N = \overset{1}{N}.C_6H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2$$

beim Kochen mit Säuren Stickstoff entwickelt[4]). Ferner machte er darauf aufmerksam, daß aus den β-Naphtylaminazokörpern keine Diazoverbindungen erhalten werden können, was gegen die Anwesenheit einer NH_2-Gruppe in denselben geltend gemacht werden könnte. Dem gegenüber zeigte aber R. Nietzki[5]), daß sich β-Amidoazonaphtalin mittelst salpetriger Säure

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 885 (1884). — [2]) Ibid. 18, 796 (1885). — [3]) Lawson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 2422 (1885); Sachs, ibid. 3125. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 3132 (1885). — [5]) Ibid. 19, 1283 (1886).

ganz normal in β-Oxyazonaphtalin überführen lasse, welches mit der, aus β-Diazonaphtalin und β-Naphtol zu erhaltenden Verbindung identisch ist:

$$\underset{\beta\text{-Amidoazonaphtalin}}{C_{10}H_7.\overset{\beta}{N}=N.C_{10}H_6.\overset{\beta}{N}H_2} \longrightarrow \underset{\beta\text{-Oxyazonaphtalin}}{C_{10}H_7.\overset{\beta}{N}=N.C_{10}H_6.\overset{\beta}{O}H}$$

Auch hatten bereits O. N. Witt und E. Nölting gefunden, daß das von ihnen entdeckte o-Amidoazotoluol[1]):

$$C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2$$

sich diazotiren lasse[2]).

Die o-Amidoazoverbindungen geben auch Acetyl- und Benzoylderivate, z. B.:

$$C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}H.C_2H_3O$$

aber die Existenz dieser Körper ist auch mit der Annahme anderer Formeln vereinbar.

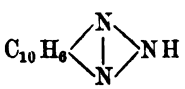
Von besonderem Interesse sind die Ergebnisse, zu welchen Zincke bei der Einwirkung oxydirender Körper auf o-Amidoazoverbindungen gelangte. Er fand, daß sie dabei glatt zwei Atome Wasserstoff verlieren:

$$C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.\overset{\beta}{N}H_2 + O = H_2O + C_{16}H_{11}N_3.$$

Diese Reaction wird z. B. durch Einwirkung von Chromsäure in eisessigsaurer Lösung auf Benzolazo-β-Naphtylamin herbeigeführt, wobei die energisch entwickelte Reactionswärme durch Abkühlen gemäßigt werden muß.

Zincke ist der Meinung, daß die Oxydationsproducte der o-Amidoazoverbindungen als Derivate der Azimidokörper anzusehen sind, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Diamine entstehen[3]). Aus o-Phenylendiamin wird so das Azimidobenzol

erhalten. — Den aus Benzolazo-β-Naphtylamin resultirenden Körper $C_{16}H_{11}N_3$ betrachtet Zincke als Benzolderivat eines, dem Azimidobenzol entsprechenden Azimidonaphtalin, und bezeichnet es demgemäß als Benzolazimido-Naphtalin:

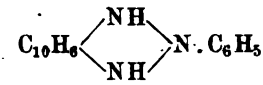


Azimidonaphtalin

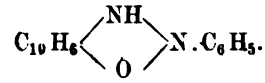
Benzolazimidonaphtalin

Das Benzolazo-β-Naphtylamin betrachtet er als Benzolhydrazimidonaphtalin und giebt ihm die Formel

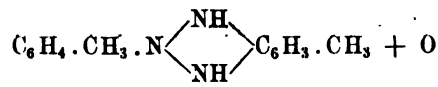
[1]) S. o. S. 1262. — [2]) S. auch Zincke und Lawson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 1452 (1886). — [3]) S. o. S. 1212.



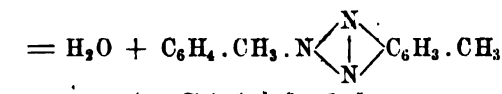
welche die Oxydation zu der entsprechenden Azimidoverbindung ungezwungen erklärt[1]). Man sieht, daß diese Formel vollkommen der von Liebermann für das Benzolazo-β-Naphtol angenommenen entspricht:



Die weiteren Untersuchungen Zincke's zeigten, daß auch das o-Amidoazotoluol bei der Oxydation sich ebenso verhält, und eine entsprechende Azimidoverbindung giebt[2]), welcher Vorgang demnach folgendermaßen zu formuliren wäre:

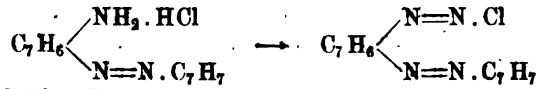


o-Amidoazotoluol



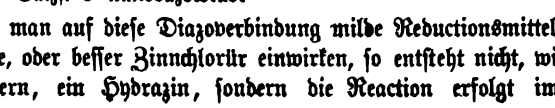
Toluolazimidotoluol

Zur weiteren Charakterisirung der o-Amidoazokörper führte das Studium ihrer Diazoverbindungen. o-Amidoazotoluol läßt sich, wie bereits erwähnt, durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung überführen, deren Bildung normal zu formuliren wäre:



Salzs.-o-Amidoazotoluol

Läßt man auf diese Diazoverbindung milde Reductionsmittel, wie schweflige Säure, oder besser Zinnchlorür einwirken, so entsteht nicht, wie bei anderen Diazokörpern, ein Hydrazin, sondern die Reaction erfolgt im Sinne der Gleichung



Das so entstandene „Diazohydrür" des o-Amidoazotoluols formulirt Zincke:

---

[1]) Dieselbe wurde zuerst von R. Meldola aufgestellt. Zincke hat übrigens außer dieser noch andere Formeln discutirt, auf welche aber nicht näher eingegangen zu werden braucht. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 3142 (1885). — [3]) Zincke und Lawson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1176 (1887).

Die Reaction erwies sich als eine allgemeine und konnte in gleicher Weise auch an andern o-Amidoazokörpern constatirt werden. So ließen sich die o-Amidoazoverbindungen des m-Xylols und des ψ-Cumols

$$(\overset{2.4}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{1}{N} = \overset{1}{N} . C_6H_2(\overset{3.5}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}H_2$$

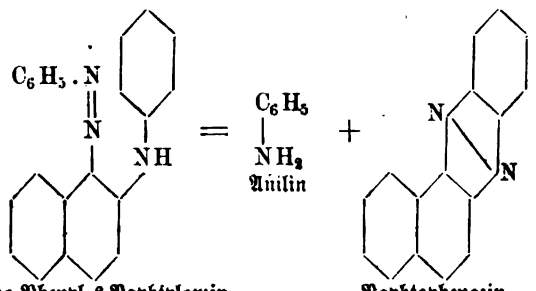
$$\text{und } (\overset{2.4.5}{C}H_3)_3 . C_6H_2 . \overset{1}{N} = \overset{1}{N} . C_6H(\overset{3.5.6}{C}H_3)_3 . \overset{2}{N}H_2$$

in gleicher Weise in Diazoverbindungen, und weiter in Diazohydrüre überführen[1]), und dasselbe war auch bei dem Benzolazo-β-Naphtylamin gelungen, dessen schwach basische Eigenschaften und Diazotirungsfähigkeit man früher übersehen hatte[2]). Auch das Naphtalinazo-β-Naphtylamin verhält sich analog, so daß Zincke die Bildung der Diazohydrüre geradezu als eine für die o-Amidoazokörper charakteristische Reaction bezeichnet, welche zum Nachweis derselben benutzt werden könne.

Faßt man das Gesammtergebniß dieser Untersuchungen zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, daß sie die Frage nach der Constitution der o-Amidoazokörper kaum unzweideutig entschieden haben. Ein Theil der festgestellten Reactionen läßt dieselben als wahre Amidoazoverbindungen erscheinen, welche sich nur durch die relative Stellung der in den Benzol- bezw. Naphtalinkern eingefügten Gruppen von den entsprechenden Parakörpern unterscheiden. Andere Umsetzungen sprechen mehr für eine abweichende Constitution, wie sie z. B. in der Meldola-Zincke'schen Hydrazimidoformel ihren Ausdruck findet. Man möchte sich unter solchen Umständen fast der Auffassung zuneigen, daß die o-Amidoazokörper, ähnlich wie manche andere Verbindungen, in zwei verschiedenen „tautomeren" Formen auftreten, und dem entsprechend bald als wahre Amidoazokörper, bald als Hydrazimidoverbindungen reagiren können.

Ein eigenthümliches Verhalten secundärer o-Amidoazokörper möge hier noch Erwähnung finden, welches von O. N. Witt[3]) zuerst in einem Falle beobachtet, und von Zincke und Lawson[4]) an einem andern Beispiele bestätigt wurde.

Diese Verbindungen entwickeln, im Gegensatze zu den primären o-Amidoazokörpern, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren keinen Stickstoff; sie werden aber dabei vollständig zersetzt im Sinne der folgenden Gleichung:

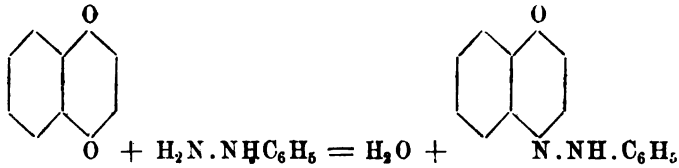


Benzolazo-Phenyl-β-Naphtylamin Naphtophenazin.

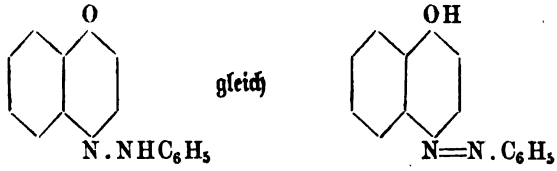
[1]) Zincke und Jänke, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 540 (1888). — [2]) Zincke u. Lawson, ibid. 20, 2896 (1887). — [3]) Ibid. 571. — [4]) Ibid. 1167.

Eine Thatsache, welche nicht minder wie die eben mitgetheilten zu lebhaften Erörterungen über die Natur der Azofarbstoffe geführt hat, wurde 1884 von Th. Zincke und Bindewald[1]) ermittelt. Dieselben studirten die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die beiden Chinone der Naphtalinreihe, und gelangten zu dem Ergebnisse, daß diese Körper auf das genannte Reagens wie Diketone wirken, ähnlich, wie es sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone gezeigt hat.

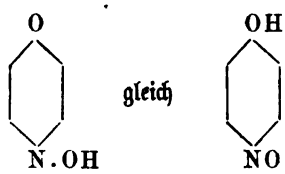
Wie nun das Hydroxylamin zunächst nur auf eine der beiden CO-Gruppen der Chinone reagirt, so giebt auch das Phenylhydrazin mit den Naphtochinonen nur Hydrazone. Die Umsetzung erfolgt bei dem α-Naphtochinon im Sinne der Gleichung



Die nähere Untersuchung des so erhaltenen Phenylhydrazons hat nun zu dem unerwarteten Resultate geführt, daß dasselbe mit dem Benzolazo-α-Naphtol identisch ist:



Dies erinnert wieder an die von H. Goldschmidt aufgefundene Thatsache, daß das Ketoxim des Benzochinons sich als identisch mit dem p-Nitrosophenol erwies:



β-Naphtochinon reagirt mit Phenylhydrazin in ganz analoger Weise; das dabei entstehende Hydrazon ist indessen dem Benzolazo-β-Naphtol zwar sehr ähnlich, aber doch nicht mit ihm identisch.

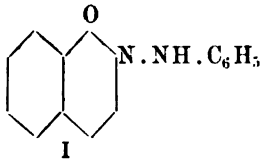
Wie sich nun an die bei der Umsetzung von Hydroxylamin mit Benzochinon gemachte Erfahrung die Frage anknüpfte, ob das Reactionsproduct als wahrer Nitrosokörper oder als Ketoxim aufzufassen sei, so führt die am α-Naphtochinon festgestellte Thatsache zu der entsprechenden Frage: ist der Körper,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 3026 (1884).

welcher einerseits aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtol, andererseits aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon entsteht, eine Azoverbindung oder ein Hydrazon? Bei einer der beiden Bildungsweisen muß eine intramolekulare Umlagerung angenommen werden, bezw. die Wanderung eines Wasserstoffatomes, sei es vom Hydroxyl zur Azogruppe, oder von der Hydrazingruppe zum Chinonsauerstoff.

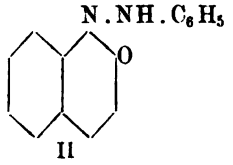
Die Entscheidung kann in diesem Falle kaum zweifelhaft sein. Das Benzolazo-α-Naphtol bekundet durch seine Löslichkeit in Alkali die Anwesenheit eines Phenolhydroxyls, und folglich wird ihm diejenige Formel zugeschrieben werden müssen, welche seiner Bildung aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtol entspricht: es ist ein wahrer Oxyazofarbstoff, und die Umlagerung erfolgt offenbar bei seiner Bildung aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon.

Die auffallende Erscheinung, daß das Hydrazon des β-Naphtochinons, abweichend von dem des α-Chinons, von der entsprechenden Azoverbindung des β-Naphtols verschieden ist, könnte man geneigt sein, durch die einfache Annahme zu erklären, daß in diesem Falle die Atomwanderung ausbleibt. Eine nähere Erwägung zeigt aber, daß hier die Verhältnisse weniger einfach liegen. Die beiden Sauerstoffatome des α-Naphtochinons sind einander gleichwerthig, es ist also völlig gleichgültig, welches von ihnen durch den Hydrazinrest ersetzt wird, und das α-Naphtochinon kann demgemäß nur ein Phenylhydrazon bilden, nämlich das oben formulirte. Beim β-Naphtochinon besteht nicht diese Gleichwerthigkeit der Sauerstoffatome, und die Einwirkung des Phenylhydrazins könnte daher in zwiefacher Art erfolgen, entsprechend den beiden Formeln



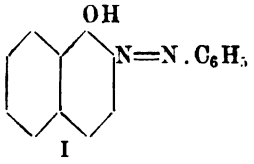
I

und

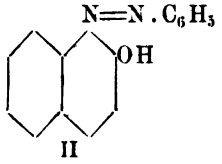


II

Es ist also hier eine Stellungsisomerie möglich, welche bei dem Hydrazon des α-Naphtochinons ausgeschlossen ist. Eine solche könnte aber auch stattfinden, wenn die beiden Körper wahre Azoverbindungen sind:



I

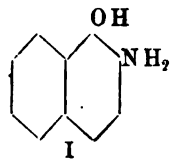


II

II wäre die Formel des direct aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtol zu erhaltenden, hier als wahrer Azokörper formulirten Farbstoffes; I dagegen wäre ein β-Benzolazo-α-Naphtol, welches auf dem directen Wege, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α-Naphtol nicht entsteht, weil in diesem Falle der Diazorest in die zum OH in Parastellung befindliche zweite α-Stellung tritt.

In der That sind Phenylhydrazon-β-Naphtochinon und Benzolazo-β-Naphtol einander so ähnlich, daß eher an eine Stellungsisomerie als an eine tiefer greifende constitutionelle Verschiedenheit gedacht werden kann. Beide sind in Alkali unlöslich, und beide zeigen nur schwache Neigung, sich mit Säuren zu verbinden, Benzolazo-β-Naphtol ein wenig mehr als das Hydrazon des β-Naphtochinons. Im Aeußeren sind sie einander sehr ähnlich; sie bilden bei passender Krystallisation lange, tiefrothe, kantharidenglänzende Nadeln. Das Benzolazo-β-Naphtol schmilzt bei 134°, das Phenylhydrazon-β-Naphtochinon bei 138°. Mit Brom giebt das erstere ein Monobromid, letzteres dagegen ein Dibromid.

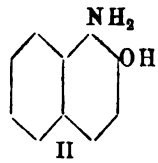
Daß die Stellung der substituirenden Gruppen in den beiden Verbindungen wirklich eine verschiedene ist, haben Th. Zincke und Rathgen[1]) durch eine weitere Untersuchung festgestellt. Sie spalteten sie durch Reduction mit Zinnchlorür und erhielten dabei zwei verschiedene Amidonaphtole:



I

β-Amido-α-Naphtol

bezw.



II

α-Amido-β-Naphtol

Das Benzolazo-β-Naphtol ergab das α-Amido-β-Naphtol (II), während Phenylhydrazon-β-Naphtochinon das β-Amido-α-Naphtol (I) lieferte.

Das Ergebniß dieser Reductionsversuche wurde bestätigt durch das Studium der Verbindungen, welche aus beiden Körpern durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten werden. Dabei entstehen zwei isomere Dinitronaphtole, und zwar giebt

Benzolazo-β-Naphtol: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH & \beta \\ NO_2 & \alpha \\ NO & \alpha \end{cases}$

Phenylhydrazon-β-Naphtochinon: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH & \alpha \\ NO_2 & \alpha \\ NO_2 & \beta \end{cases}$

In beiden Fällen wird der Diazo- resp. Hydrazinrest durch NO_2 ersetzt.

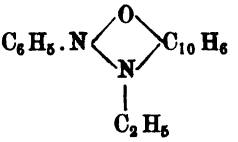
Demnach kommt dem Hydrazon des β-Naphtochinons eine der beiden obigen Formeln I zu, dem Benzolazo-β-Naphtol eine der Formeln II. Ob die beiden Körper aber Hydrazone oder Azoverbindungen sind, bleibt zunächst noch eine offene Frage. Die Alkaliunlöslichkeit spricht wohl gegen die Auffassung als gewöhnliche Azokörper und könnte für die Hydrazinformel geltend gemacht werden, ebenso freilich auch für die oben besprochene Liebermann'sche Formel.

Folgende weitere Beiträge zur Beurtheilung der für die Theorie der Azofarbstoffe so wichtigen Frage sind noch zu verzeichnen. A. Weinberg[2]) stellte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2482 (1886). — [2]) Ibid. 20, 3171 (1887).

ein Aethylderivat des Benzolazo-β-Naphtols dar durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali und Aethylbromid. Je nach der Constitution, welche man dem Benzolazo-β-Naphtol zuschreibt, erhielte das Aethylderivat verschiedene Formeln:

I. $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OC_2H_5$

II. $C_6H_5.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.N{=}C_{10}H_6{=}O$ III. 

Weinberg stellte nun weiter fest, daß dieses Aethylderivat bei der Behandlung mit Zinnchlorür das Verhalten eines Azokörpers zeigt: es nimmt zwei Wasserstoffatome auf, die vorübergehend gebildete Hydrazoverbindung lagert sich aber sogleich in das isomere, dem Benzidin entsprechende Diamidoäthoxyphenylnaphtyl:

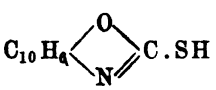
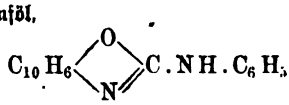
$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_{10}H_5.OC_2H_5.NH_2 \end{array}$$

um. Salpetrige Säure verwandelt diese Base in eine Tetrazoverbindung, welche, wie die Tetrazoverbindungen anderer p-Diamine, mit Naphtolsulfosäuren sich zu rein blauen Azofarbstoffen combiniren läßt.

Diese Reactionen erklären sich freilich am besten durch die Annahme, daß bei der Aethylirung des Benzolazonaphtols die Aethylgruppe an den Sauerstoff und nicht an den Stickstoff tritt, was der oben, für das Aethylderivat aufgestellten Formel I entspricht. Das Benzolazo-β-Naphtol würde sich demnach bei dieser Reaction wie ein wahrer Oxyazofarbstoff verhalten.

P. Jacobson[1]) studirte die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Oxyazokörper bei hohen Temperaturen. Benzolazo-β-Naphtol giebt bei 250°:

$$CS{=}N.C_6H_5$$
Phenylsenföl.

 und 

Thiocarbamidonaphtol Carbanilamidonaphtol

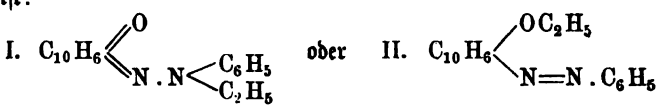
Die Benzolazoderivate des p-Kresols und ψ-Cumenols, das symmetrische Benzoldisazoresorcin, sowie die Phenylhydrazone des β-Naphtochinons und des Phenanthrenchinons zeigen ganz entsprechende Reactionen. Zur Entscheidung der Constitution dieser Körper sind sie indessen kaum geeignet, um so mehr, da — wie auch Jacobson hervorhebt — die hohe Temperatur der Umsetzung derartige Schlüsse sehr unsicher machen würde. Es scheint deshalb auch nicht geboten, auf den Verlauf der interessanten Reactionen an dieser Stelle näher einzugehen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 414 (1888); 22, 3232 (1889).

E. Nölting und Grandmougin[1]) versuchten die Frage für das Hydrazon des β-Naphtochinons zur Entscheidung zu bringen. In kaltem Alkali ebenso unlöslich wie das isomere Benzolazo-β-Naphtol, läßt es sich mit der theoretischen Menge Natrium, gelöst in Methyl- oder Aethylalkohol, in Lösung bringen. Die dunkle Flüssigkeit wird durch Wasser nicht gefällt, während Säuren daraus das Hydrazon abscheiden. Die in der alkoholischen Lösung offenbar vorhandene Natriumverbindung ist, je nachdem man von der Hydrazon- oder der Azoformel ausgeht:

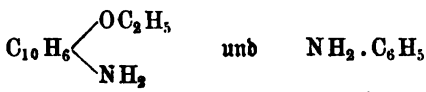
Sie wurde in den Aethyläther übergeführt, welcher entsprechend zu formuliren ist:



Der Körper I sollte nun bei der Reduction geben:

Amidonaphtol Aethylanilin

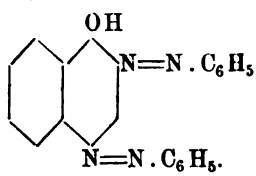
II dagegen



Amidonaphtoläther Anilin

Der Versuch sprach für die Formel II, denn es wurde bei der Reduction Anilin, ohne eine Spur von Aethylanilin, erhalten.

Noch entscheidender erscheint den genannten Chemikern ein von ihnen angestellter Versuch, welcher die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das β-Naphtochinonhydrazon zum Gegenstande hat. Nach ihrer Ansicht sollte dieser Körper, wenn er in Wirklichkeit ein Hydrazon ist, mit Diazobenzolchlorid gar nicht reagiren; ist er dagegen ein Orthoazofarbstoff, so müßte er sich damit verbinden zu Benzoldisazo-α-Naphtol:



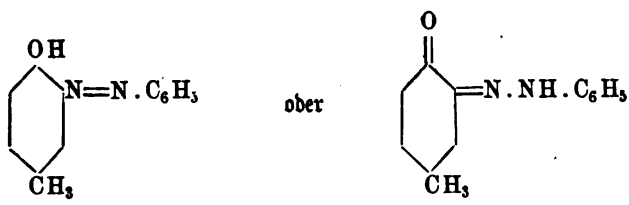
Eine solche Verbindung entsteht nun in der That und wurde mit der, durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf α-Naphtol zu erhaltenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1592, 1597 (1891).

identificirt. Nun vereinigen sich allerdings im Allgemeinen Diazokörper nur mit Phenolen oder Aminen zu Azokörpern, und man kann daher dem Schlusse, daß die Verbindungsfähigkeit des β-Naphtochinonhydrazons mit Diazobenzolsalz auf die Anwesenheit einer OH-Gruppe in dem genannten Hydrazon hindeutet, eine gewisse Berechtigung nicht bestreiten. Indessen ist doch zu erwägen, daß man derartigen Analogien auch keine durchschlagende Beweiskraft zuschreiben darf, und am wenigsten dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, welche gerade dadurch Anlaß zur Erörterung geben, daß sie in ihrem Verhalten von den gewohnten Analogien abweichen. Dem von Nölting und Grandmougin gezogenen Schlusse läßt sich gewiß mit dem gleichen Rechte das folgende Argument entgegenhalten: wenn das Phenylhydrazon des β-Naphtochinons sich in seinem ganzen chemischen und physikalischen Charakter einem wahren Oxyazofarbstoffe bis zur Verwechslung nähert, so könnte es wohl auch die Fähigkeit eines solchen theilen, mit Diazokörpern Disazofarbstoffe zu bilden, und darum doch die Constitution eines Hydrazons behalten.

In der That kam H. Goldschmidt[1]) auf Grund von Versuchen, die er in Gemeinschaft mit H. Brubacher anstellte, gerade zu dem entgegengesetzten Schlusse. Bei diesen Versuchen wurden die Acetyl- und Benzoylderivate der o-Oxyazokörper mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt. In einzelnen Fällen konnte hierbei nur eine Addition von Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Hydrazokörper erzielt werden; in anderen Fällen aber wurde das Molekül gespalten und es sollte aus den Spaltungsproducten auf die Natur der fraglichen Körper geschlossen werden.

Das Benzolazo-p-Kresol ist entweder:



I. II.

Dem Acetat, welches durch Kochen des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, kommt daher eine der beiden Formeln zu:

I II

Durch Reduction wurde es gespalten in Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ und Amido-p-Kresol, $C_6H_3.CH_3.OH.NH_2$, ein Ergebniß, welches freilich mit der Hydrazonformel II besser paßt, als mit der Azoformel I. — Die Acetyl- und Benzoylderivate des Benzolazo-β-Naphtols gaben ganz

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2300 (1891).

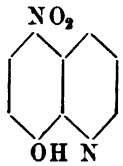
analoge Resultate. So wurde aus ihnen durch reducirende Spaltung, neben α-Amido-β-Naphtol,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2 & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$$

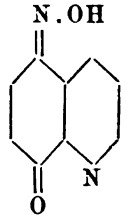
gleichfalls Acetanilid bezw. Benzanilid, $C_6H_5.NH.C_7H_5O$, erhalten [1]).

Wenn bei diesen Versuchen Atomverschiebungen ausgeschlossen sind, so sind sie allerdings beweisend. H. Goldschmidt kommt nach eingehender Erörterung zu dem Schlusse, daß dem so sei. Ja, er nimmt sogar auf Grund von Reductionsversuchen, denen er das Acetat des p-Toluolazophenols, $C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}{=}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H$ unterwarf, auch für die Para-Oxyazokörper die Hydrazonformel in Anspruch [2]). Für letztere Annahme, welche mit der Alkalilöslichkeit kaum vereinbar erscheint, liegen aber gewiß keine plausiblen Gründe vor; und hinsichtlich der o-Verbindungen dürfte die Frage auch jetzt noch nicht als geschlossen angesehen werden. Die entgegengesetzte Auffassung hat denn auch in St. v. Kostanecki [3]) noch einen Vertreter gefunden. Wie E. Nölting feststellte [4]), ist das o-Oxychinolin

ein beizenziehender Farbstoff. Auch diejenigen seiner Derivate, in welchen das zum Stickstoff in o-Stellung befindliche Hydroxyl unverändert geblieben ist, besitzen die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden auf der Baumwollfaser fixiren zu lassen; sie büßen sie aber ein, wenn z. B. an die Stelle des OH ein Chinonsauerstoffatom getreten ist:



ana-Nitro-o-Oxychinolin färbt



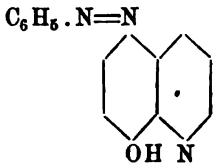
ana-Nitroso-o-Oxychinolin färbt nicht.

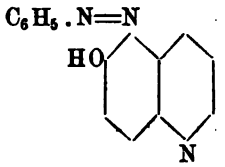
Durch gemeinsam mit S. Ganelin angestellte Versuche hat v. Kostanecki nun zunächst den Nachweis geführt, daß die Oxyazoderivate der Chinolinreihe hinsichtlich ihrer Fähigkeit, sich mit Metallbeizen zu verbinden, denselben Gesetzen folgen, welche sonst für diese Erscheinungen gelten.

---

[1]) S. auch R. Meldola u. G. Morgan, Proc. Chem. soc. 62, 4. — [2]) Siehe auch H. Goldschmidt u. A. Pollack, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1324 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3976 (1891). — [4]) Ibid. 155 (Privatmittheilung an v. Kostanecki).

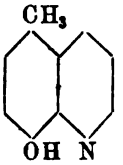
Von den beiden isomeren Körpern



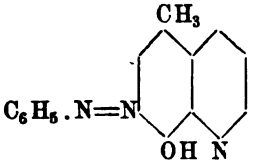


ist der erste — ein Derivat des o-Oxychinolins — beizenfärbend; der zweite aber, welcher sich vom p-Oxychinolin ableitet, entbehrt dieser Eigenschaft.

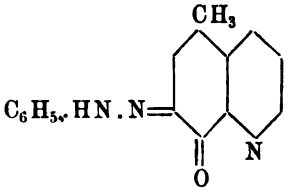
Es wurde nun das m-Benzolazo-o-Oxy-ana-Methylchinolin dargestellt und auf seine Fähigkeit, anzufärben, geprüft. Da im ana-Methyl-o-Oxychinolin



die p-Stelle zum OH besetzt ist, so mußte der Diazorest in die o-Stelle zum Hydroxyl treten, das Combinationsproduct ist also ein o-Oxyazokörper. Je nachdem man diese Farbstoffe aber als wahre Azoverbindungen oder als Hydrazone auffaßt, erscheint das Benzolazo-o-Oxy-ana-Methylchinolin als



oder



I. II.

Der Körper I aber muß, als wahres o-Oxychinolinderivat, die Beizen färben; dem Körper II dagegen muß, ebenso wie dem a-Nitroso-o-Oxychinolin, diese Fähigkeit abgehen. — Der Versuch zeigte nun, daß das Benzolazo-o-Oxy-a-Methylchinolin Eisen- und Aluminiumbeizen kräftig färbt, wonach es als wahrer Oxyazokörper anzusehen ist, und nicht als Hydrazon. Die Schlußfolgerung auf die Natur der übrigen o-Oxyazokörper würde sich dann aus Analogie von selbst ergeben.

P. Jacobson und W. Fischer[1]) suchten die Alternative für das Oxyazobenzol bezw. seine Aether zu entscheiden. Die folgenden Formeln veranschaulichen die beiden einander gegenüberstehenden Auffassungsweisen für diese Körper:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 992 (1892).

$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$ $\qquad$ $C_6H_5.NH.N{=}C_6H_4{=}O$

$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5$ $\qquad$ $C_6H_5.N(C_2H_5).N{=}C_6H_4{=}O$

I. Azoformel $\qquad$ II. Hydrazonformel.

Je nachdem der Äthyläther des Oxyazobenzols — das Benzolazo-Phenetol — die Azo- oder die Hydrazonformel besitzt, mußte er bei der Spaltung durch Wasserstoffaddition die folgenden Verbindungen geben:

I. $C_6H_5.NH_2$ und $p\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2}$

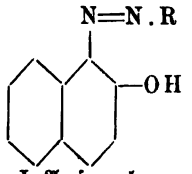
Anilin $\qquad$ p-Phenetidin

II. $C_6H_5.NHC_2H_5$ und $p\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2}$

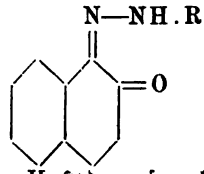
Aethylanilin $\qquad$ p-Amidophenol.

Der Versuch entschied für die Formel I, der Aethyläther erwies sich also als ein wahrer Azokörper. Ein sicherer Schluß auf das freie Oxyazobenzol ist hieraus allerdings nicht zu ziehen, da man offenbar auch bei den Oxyazokörpern eine Neigung zu desmotroper Umlagerung geltend machen kann. Es wäre nicht unmöglich, daß dem freien Oxyazobenzol die Hydrazonformel zukommt, daß es sich aber bei der Aetherificirung, vielleicht schon bei der Salzbildung, in den Azokörper umlagert.

Aehnliche Versuche hat R. Meldola[1]) in Gemeinschaft mit E. Hawkins und F. B. Burls mit Derivaten des β-Naphtols gemacht. Den Azoverbindungen derselben kommt nach den beiden zur Debatte stehenden Anschauungen eine der beiden folgenden Formeln zu:



und



I. Azoformel $\qquad$ II. Hydrazonformel.

Es wurde das Acetylderivat des p-Toluolazo-β-naphtols der Spaltung durch hydrirende Mischungen unterworfen. Je nachdem diesem Körper die Azo- oder die Hydrazonformel

I. $C_7H_7.N{=}N.C_{10}H_6.OC_2H_3O$

oder II. $C_7H_7(C_2H_3O)N{-}N{=}C_{10}H_6{=}O$

zukommt, waren dabei verschiedene Reductionsproducte zu erwarten, nämlich:

I. $C_7H_7.NH_2$ und $H_2N.C_{10}H_6.OC_2H_3O$

p-Toluidin $\qquad$ Amidonaphtolacetat,

bezw. $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6OH$[2])

Acetamido-β-naphtol

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 923. — [2]) Die Bildung dieses Körpers wäre die Folge einer Umlagerung wie sie W. Böttcher [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 629, 1933 (1883)] an Anhydroverbindungen von o-Amidophenolderivaten beobachtet hat.

II. $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ und $H_2N.C_{10}H_6.OH$
Acettoluid Amidonaphtol.

Der Versuch hat aber die gewünschte Entscheidung nicht gebracht, da eine ganze Anzahl verschiedener Reductionsproducte auftraten, unter andern neben Acettolnid auch Acetamido-β-naphtol. Die Ursache ist wahrscheinlich in der vorübergehenden Bildung von Anhydrobasen zu suchen, welche dann theils in einem, theils in anderem Sinne gespalten werden. — In anderen analogen Fällen wurden ähnliche Resultate erhalten.

In Beziehung zu der Frage nach der Constitution der Oxyazokörper stehen auch einige merkwürdige Isomeriefälle, welche J. T. Hewitt[1]) beobachtete. Er fand, daß das aus o-Chloranilin und Phenol zu erhaltende o-Chlorbenzolazophenol, welches in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 85° krystallisirt, durch Erwärmen auf 80° in eine isomere rothe, bei 96° schmelzende Modification übergeht. Vielleicht ist der eine Körper die wahre Azoverbindung (I), der andere das Hydrazon (II):

I. $C_6H_4.Cl.N{=}N.C_6H_5.OH$; II. $C_6H_4Cl.NH.N{=}C_6H_4{=}O$;

möglicher Weise könnte auch geometrische Isomerie vorliegen:

I. $\begin{array}{c} C_6H_4Cl.N \\ \| \\ C_6H_4.OH.N \end{array}$ II. $\begin{array}{c} C_6H_4Cl.N \\ \| \\ N.C_6H_4.OH \end{array}$ [2]).

Eine experimentelle Entscheidung konnte bisher nicht gegeben werden.

Fassen wir die zahlreichen Einzelthatsachen zusammen, welche diese umfassenden Untersuchungen über die Constitution der Orthooxyazokörper zu Tage gefördert haben, so müssen wir bekennen, daß sie die Frage nicht gelöst haben. Vielleicht ist diese ebenso wenig einer eindeutigen Beantwortung zugänglich, wie die nach der Natur der Orthoamidoazoverbindungen; vielleicht spielt in beiden Fällen die Tautomerie eine bestimmende Rolle.

Eine Ueberlegung möge aber hier noch eine Stelle finden, welche vielleicht geeignet ist, die Frage von einem neuen Gesichtspunkte zu beleuchten. Es ist bekannt, daß der Eintritt substituirender Atome oder Radicale den chemischen Charakter einer Verbindung oft sehr wesentlich beeinflußt. Im allgemeinen wird die Richtung dieses Einflusses denjenigen Sinn haben, welcher der Natur des eintretenden Substituenten entspricht. So wird der schwach saure Charakter des Phenols durch den Eintritt negativer Nitrogruppen wesentlich erhöht, derartig, daß er sich im Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ zu den Eigenschaften einer starken Säure steigert. Die basische Natur des Anilins wird in entsprechender Weise durch den Eintritt derselben Nitrogruppen abgeschwächt; im Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ ist sie schon völlig aufgehoben und das Trinitranilin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ zeigt durch die Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, schon den Charakter einer schwachen Säure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2975 (1893). — [2]) Ueber mögliche Stereoisomerie bei Azokörpern s. w. u.

Fügen wir den Diazorest in das Molekül eines positiven Amins oder in das eines negativen Phenols, so werden wir erwarten dürfen, daß auch er einen Einfluß auf die Natur der resultirenden Verbindung ausüben wird. Die schwach saure Natur der Phenole wird dadurch am ehesten in einer vielleicht schon qualitativ bemerkbaren Weise verändert werden können. Und es wäre weiter zu erwarten, daß dieser Einfluß sich um so stärker geltend macht, je näher der Diazorest dem Phenolhydroxyle steht, bei den Orthoazokörpern also in höherem Grade als bei den Paraverbindungen. Sehen wir uns nun nach thatsächlichem Material zur Beurtheilung dieser Frage um, so finden wir unter den Azokörpern selbst nur dürftige Anhaltepunkte. Das Oxyazobenzol oder Benzolazo-Phenol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$ hat ungefähr dieselben sauren Eigenschaften wie das Phenol: es löst sich in Alkalien, zersetzt aber nicht die Carbonate. Der Diazorest in der Parastellung übt hier also keinen deutlich wahrnehmbaren Einfluß. — Aber das Amidoazobenzol oder Benzolazo-Anilin, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$ ist eine viel schwächere Basis als Anilin, seine Salze werden mehr oder weniger leicht schon durch Wasser zersetzt. Der Diazorest, welcher auch hier in der Parastellung steht, zeigt also in diesem Falle eine sehr erhebliche, die positive Amidogruppe abschwächende negative Wirkung. Man könnte freilich auch annehmen, daß die Abschwächung der basischen Eigenschaften eine einfache Folge des bedeutend vergrößerten Molekulargewichtes sei. In der That erscheint es sehr begreiflich, daß die Amidogruppe den Charakter einer Verbindung von dem Mol.-Gew. 93 (Anilin) bedeutend stärker beeinflußt, als den eines Körpers von dem mehr als doppelt so großen Mol.-Gew. 197 (Amidoazobenzol). Und das Diamidoazobenzol (Chrysoïdin), $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2$ ist wieder eine starke Base, deren Salze gegen Wasser vollkommen beständig sind.

Indessen sind auf anderm Gebiete Thatsachen bekannt geworden, welche beweisen, daß der Diazorest in gewissen Fällen unzweifelhaft acidificirende Eigenschaften besitzt[1]). Das Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$ ist eine schwache Säure; es löst sich in starker Kalilauge erst bei langem Schütteln, in Sodalösung ist es unlöslich; durch alkoholisches Natron wird es in das Natriumsalz, $CH_3.CHNa.NO_2$ verwandelt. — Durch Behandlung mit Diazobenzolchlorid geht das Nitroäthan, als Alkalisalz angewandt, in den gemischten Azokörper

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.NO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N{=}N.C_6H_5 \end{array}$$

über, welcher eine ausgesprochene Säure ist, sich in der verdünnten Alkalilauge augenblicklich auflöst und wohl charakterisirte Salze bildet.

Dieser Thatsache gegenüber könnte es auffallend erscheinen, daß der „acidificirende" Einfluß des Diazobenzolrestes sich beim Eintritt in das Phenolmolekül so gar nicht bemerkbar macht. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß hier die Sache doch wesentlich anders liegt als bei dem Nitroäthan. Zwar das

[1]) Victor Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 11 (1888).

Verhältniß der Molekulargewichte spielt hier keine wesentliche Rolle: es ist Benzolazonitroäthan = 179, Benzolazophenol = 198. Aber die Stellung des Diazorestes gegenüber dem die sauren Eigenschaften der Verbindung bedingenden Complex ist in beiden Fällen vollkommen verschieden. Im Benzolazophenol ist die OH-Gruppe der Träger der sauren Eigenschaften, und der Diazorest befindet sich zu ihr in der p-Stellung, also in möglichst großer Entfernung. Der saure Charakter des Benzolazonitroäthans knüpft sich an das Wasserstoffatom der CH-Gruppe, und diesem ist der Diazobenzolrest, da er an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, unmittelbar benachbart, eine Nähe, welche offenbar selbst diejenige der Orthostellung noch bedeutend übertrifft. Es ist hiernach leicht verständlich, daß im Falle des Benzolazonitroäthans der „acidificirende" Einfluß der Benzolazogruppe sich in so viel stärkerem Maße geltend macht als beim Oxyazobenzol.

Noch mehr: bei den Nitrokörpern der Fettreihe erstreckt sich bekanntlich der acidificirende Einfluß negativer Substituenten, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, überhaupt nur auf ein, an demselben Kohlenstoffatom haftendes Wasserstoffatom. Der Eintritt von Brom in das Nitroäthan zeigt daher die auffallende Erscheinung, daß das erste Bromatom die sauren Eigenschaften erhöht, das zweite aber sie vollkommen aufhebt: es ist

$CH_3 . CH_2 . NO_2$ eine schwache Säure,
$CH_3 . CHBr . NO_2$ eine stärkere Säure,
$CH_3 . CBr_2 . NO_2$ indifferent.

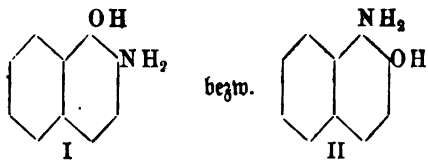
Die oben erörterten Verhältnisse der nitrirten Phenole und Aniline zeigen dem gegenüber einen viel weiter reichenden Einfluß der negativen Gruppen. Zwischen beiden Fällen besteht aber keineswegs vollkommene Analogie. Im Nitroäthan nimmt ein an Kohlenstoff gebundenes, sonst ganz indifferentes Wasserstoffatom durch den Einfluß der an dasselbe Kohlenstoffatom gehefteten Nitrogruppe saure Eigenschaften an. Den Aminen und Phenolen ist aber der basische oder saure Charakter durch die in ihnen vorhandenen NH_2- oder OH-Gruppen von vorn herein aufgeprägt, und der Hinzutritt von ausgesprochen negativen Radicalen hat nur die Folge, die basische oder saure Natur der betreffenden Körper in einem Falle zu erhöhen, im andern sie zu schwächen.

Immerhin steht es fest, daß der Diazobenzolrest acidificirend wirkt, also negativer Natur ist, und daß negative Radicale, wie Nitrogruppen, beim Eintritt in aromatische OH- oder NH_2-Verbindungen den sauren oder basischen Charakter dieser Körper im Sinne ihrer eigenen chemischen Natur stärken oder schwächen können.

Wenn daher der Diazobenzolrest in ein Phenol eintritt, so werden wir erwarten dürfen, daß dessen Acidität dadurch entweder nicht verändert oder verstärkt wird. Ersteres wäre verständlich bei großer räumlicher Entfernung, wie sie bei Paraoxyazokörpern anzunehmen ist. Ein säureschwächender Einfluß des Diazorestes in der Orthostellung, wie er angenommen werden muß, wenn man auch angesichts der Alkaliunlöslichkeit der meisten o-Azofarbstoffe an der Azoformel für dieselben festhält, erscheint aber kaum verständlich.

In der That sind Phenylhydrazon-β-Naphtochinon und Benzolazo-β-Naphtol einander so ähnlich, daß eher an eine Stellungsisomerie als an eine tiefer greifende constitutionelle Verschiedenheit gedacht werden kann. Beide sind in Alkali unlöslich, und beide zeigen nur schwache Neigung, sich mit Säuren zu verbinden, Benzolazo-β-Naphtol ein wenig mehr als das Hydrazon des β-Naphtochinons. Im Aeußeren sind sie einander sehr ähnlich; sie bilden bei passender Krystallisation lange, tiefrothe, kantharidenglänzende Nadeln. Das Benzolazo-β-Naphtol schmilzt bei 134°, das Phenylhydrazon-β-Naphtochinon bei 138°. Mit Brom giebt das erstere ein Monobromid, letzteres dagegen ein Dibromid.

Daß die Stellung der substituirenden Gruppen in den beiden Verbindungen wirklich eine verschiedene ist, haben Th. Zincke und Rathgen[1]) durch eine weitere Untersuchung festgestellt. Sie spalteten sie durch Reduction mit Zinnchlorür und erhielten dabei zwei verschiedene Amidonaphtole:



β-Amido-α-Naphtol α-Amido-β-Naphtol

Das Benzolazo-β-Naphtol ergab das α-Amido-β-Naphtol (II), während Phenylhydrazon-β-Naphtochinon das β-Amido-α-Naphtol (I) lieferte.

Das Ergebniß dieser Reductionsversuche wurde bestätigt durch das Studium der Verbindungen, welche aus beiden Körpern durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten werden. Dabei entstehen zwei isomere Dinitronaphtole, und zwar giebt

Benzolazo-β-Naphtol: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH & \beta \\ NO_2 & \alpha \\ NO & \alpha \end{cases}$

Phenylhydrazon-β-Naphtochinon: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH & \alpha \\ NO_2 & \alpha \\ NO_2 & \beta \end{cases}$

In beiden Fällen wird der Diazo- resp. Hydrazinrest durch NO_2 ersetzt.

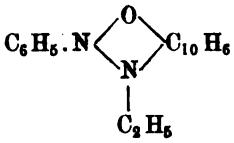
Demnach kommt dem Hydrazon des β-Naphtochinons eine der beiden obigen Formeln I zu, dem Benzolazo-β-Naphtol eine der Formeln II. Ob die beiden Körper aber Hydrazone oder Azoverbindungen sind, bleibt zunächst noch eine offene Frage. Die Alkaliunlöslichkeit spricht wohl gegen die Auffassung als gewöhnliche Azokörper und könnte für die Hydrazinformel geltend gemacht werden, ebenso freilich auch für die oben besprochene Liebermann'sche Formel.

Folgende weitere Beiträge zur Beurtheilung der für die Theorie der Azofarbstoffe so wichtigen Frage sind noch zu verzeichnen. A. Weinberg[2]) stellte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2482 (1886). — [2]) Ibid. 20, 3171 (1887).

ein Aethylderivat des Benzolazo-β-Naphtols dar durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali und Aethylbromid. Je nach der Constitution, welche man dem Benzolazo-β-Naphtol zuschreibt, erhielte das Aethylderivat verschiedene Formeln:

I. $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OC_2H_5$

II. $C_6H_5.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.N{=}C_{10}H_6{=}O$ III. 

Weinberg stellte nun weiter fest, daß dieses Aethylderivat bei der Behandlung mit Zinnchlorür das Verhalten eines Azokörpers zeigt: es nimmt zwei Wasserstoffatome auf, die vorübergehend gebildete Hydrazoverbindung lagert sich aber sogleich in das isomere, dem Benzidin entsprechende Diamidoäthoxyphenylnaphtyl:

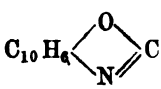
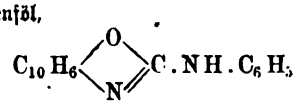
$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_{10}H_5.OC_2H_5.NH_2 \end{array}$$

um. Salpetrige Säure verwandelt diese Base in eine Tetrazoverbindung, welche, wie die Tetrazoverbindungen anderer p-Diamine, mit Naphtolsulfosäuren sich zu rein blauen Azofarbstoffen combiniren läßt.

Diese Reactionen erklären sich freilich am besten durch die Annahme, daß bei der Aethylirung des Benzolazonaphtols die Aethylgruppe an den Sauerstoff und nicht an den Stickstoff tritt, was der oben, für das Aethylderivat aufgestellten Formel I entspricht. Das Benzolazo-β-Naphtol würde sich demnach bei dieser Reaction wie ein wahrer Oxyazofarbstoff verhalten.

P. Jacobson[1]) studirte die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Oxyazokörper bei hohen Temperaturen. Benzolazo-β-Naphtol giebt bei 250°:

$$CS{=}N.C_6H_5$$
Phenylsenföl,

 und 

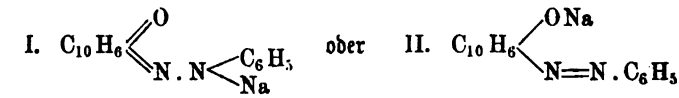
Thiocarbamidonaphtol Carbanilamidonaphtol

Die Benzolazoderivate des p-Kresols und ψ-Cumenols, das symmetrische Benzoldisazoresorcin, sowie die Phenylhydrazone des β-Naphtochinons und des Phenanthrenchinons zeigen ganz entsprechende Reactionen. Zur Entscheidung der Constitution dieser Körper sind sie indessen kaum geeignet, um so mehr, da — wie auch Jacobson hervorhebt — die hohe Temperatur der Umsetzung derartige Schlüsse sehr unsicher machen würde. Es scheint deshalb auch nicht geboten, auf den Verlauf der interessanten Reactionen an dieser Stelle näher einzugehen.

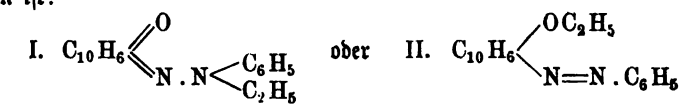
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 414 (1888); 22, 3232 (1889).

E. Nölting und Grandmougin[1]) versuchten die Frage für das Hydrazon des β-Naphtochinons zur Entscheidung zu bringen. In kaltem Alkali ebenso unlöslich wie das isomere Benzolazo-β-Naphtol, läßt es sich mit der theoretischen Menge Natrium, gelöst in Methyl- oder Aethylalkohol, in Lösung bringen. Die dunkle Flüssigkeit wird durch Wasser nicht gefällt, während Säuren daraus das Hydrazon abscheiden. Die in der alkoholischen Lösung offenbar vorhandene Natriumverbindung ist, je nachdem man von der Hydrazon- oder der Azoformel ausgeht:



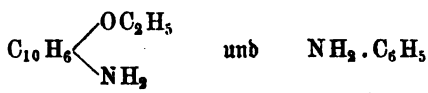
Sie wurde in den Aethyläther übergeführt, welcher entsprechend zu formuliren ist:



Der Körper I sollte nun bei der Reduction geben:

Amidonaphtol Aethylanilin

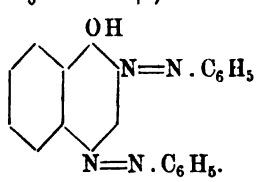
II dagegen



Amidonaphtoläther Anilin

Der Versuch sprach für die Formel II, denn es wurde bei der Reduction Anilin, ohne eine Spur von Aethylanilin, erhalten.

Noch entscheidender erscheint den genannten Chemikern ein von ihnen angestellter Versuch, welcher die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das β-Naphtochinonhydrazon zum Gegenstande hat. Nach ihrer Ansicht sollte dieser Körper, wenn er in Wirklichkeit ein Hydrazon ist, mit Diazobenzolchlorid gar nicht reagiren; ist er dagegen ein Orthoazofarbstoff, so müßte er sich damit verbinden zu Benzoldisazo-α-Naphtol:



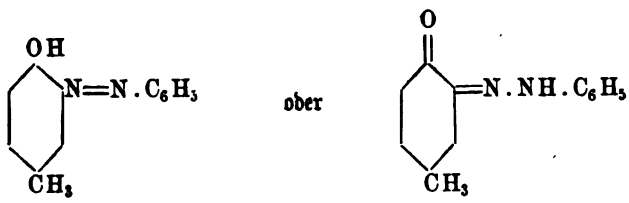
Eine solche Verbindung entsteht nun in der That und wurde mit der, durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf α-Naphtol zu erhaltenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1592, 1597 (1891).

identificirt. Nun vereinigen sich allerdings im Allgemeinen Diazokörper nur mit Phenolen oder Aminen zu Azokörpern, und man kann daher dem Schlusse, daß die Verbindungsfähigkeit des β-Naphtochinonhydrazons mit Diazobenzolsalz auf die Anwesenheit einer OH-Gruppe in dem genannten Hydrazon hindeutet, eine gewisse Berechtigung nicht bestreiten. Indessen ist doch zu erwägen, daß man derartigen Analogien auch keine durchschlagende Beweiskraft zuschreiben darf, und am wenigsten dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, welche gerade dadurch Anlaß zur Erörterung geben, daß sie in ihrem Verhalten von den gewohnten Analogien abweichen. Dem von Nölting und Grandmougin gezogenen Schlusse läßt sich gewiß mit dem gleichen Rechte das folgende Argument entgegenhalten: wenn das Phenylhydrazon des β-Naphtochinons sich in seinem ganzen chemischen und physikalischen Charakter einem wahren Oxyazofarbstoffe bis zur Verwechslung nähert, so könnte es wohl auch die Fähigkeit eines solchen theilen, mit Diazokörpern Disazofarbstoffe zu bilden, und darum doch die Constitution eines Hydrazons behalten.

In der That kam H. Goldschmidt[1]) auf Grund von Versuchen, die er in Gemeinschaft mit H. Brubacher anstellte, gerade zu dem entgegengesetzten Schlusse. Bei diesen Versuchen wurden die Acetyl- und Benzoylderivate der o-Oxyazokörper mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt. In einzelnen Fällen konnte hierbei nur eine Addition von Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Hydrazokörper erzielt werden; in anderen Fällen aber wurde das Molekül gespalten und es sollte aus den Spaltungsproducten auf die Natur der fraglichen Körper geschlossen werden.

Das Benzolazo-p-Kresol ist entweder:



I. II.

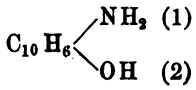
Dem Acetat, welches durch Kochen des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, kommt daher eine der beiden Formeln zu:

I II

Durch Reduction wurde es gespalten in Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ und Amido-p-Kresol, $C_6H_3.CH_3.OH.NH_2$, ein Ergebniß, welches freilich mit der Hydrazonformel II besser paßt, als mit der Azoformel I. — Die Acetyl- und Benzoylderivate des Benzolazo-β-Naphtols gaben ganz

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2300 (1891).

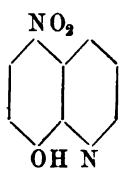
analoge Resultate. So wurde aus ihnen durch reducirende Spaltung, neben α-Amido-β-Naphtol,



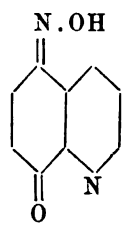
gleichfalls Acetanilid bezw. Benzanilid, $C_6H_5.NH.C_7H_5O$, erhalten [1]).

Wenn bei diesen Versuchen Atomverschiebungen ausgeschlossen sind, so sind sie allerdings beweisend. H. Goldschmidt kommt nach eingehender Erörterung zu dem Schlusse, daß dem so sei. Ja, er nimmt sogar auf Grund von Reductionsversuchen, denen er das Acetat des p-Toluolazophenols, $C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}{=}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{O}H$ unterwarf, auch für die Para-Oxyazokörper die Hydrazonformel in Anspruch [2]). Für letztere Annahme, welche mit der Alkalilöslichkeit kaum vereinbar erscheint, liegen aber gewiß keine plausiblen Gründe vor; und hinsichtlich der o-Verbindungen dürfte die Frage auch jetzt noch nicht als geschlossen angesehen werden. Die entgegengesetzte Auffassung hat denn auch in St. v. Kostanecki [3]) noch einen Vertreter gefunden. Wie E. Nölting feststellte [4]), ist das o-Oxychinolin

ein beizenziehender Farbstoff. Auch diejenigen seiner Derivate, in welchen das zum Stickstoff in o-Stellung befindliche Hydroxyl unverändert geblieben ist, besitzen die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden auf der Baumwollfaser fixiren zu lassen; sie büßen sie aber ein, wenn z. B. an die Stelle des OH ein Chinonsauerstoffatom getreten ist:



ana-Nitro-o-Oxychinolin färbt



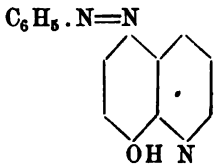
ana-Nitroso-o-Oxychinolin färbt nicht.

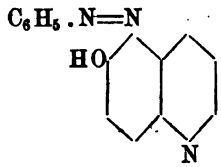
Durch gemeinsam mit S. Ganelin angestellte Versuche hat v. Kostanecki nun zunächst den Nachweis geführt, daß die Oxyazoderivate der Chinolinreihe hinsichtlich ihrer Fähigkeit, sich mit Metallbeizen zu verbinden, denselben Gesetzen folgen, welche sonst für diese Erscheinungen gelten.

---

[1]) S. auch R. Meldola u. G. Morgan, Proc. Chem. soc. 62, 4. — [2]) Siehe auch H. Goldschmidt u. A. Pollack, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1324 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3976 (1891). — [4]) Ibid. 155 (Privatmittheilung an v. Kostanecki).

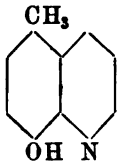
Von den beiden isomeren Körpern



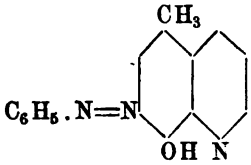


ist der erste — ein Derivat des o-Oxychinolins — beizenfärbend; der zweite aber, welcher sich vom p-Oxychinolin ableitet, entbehrt dieser Eigenschaft.

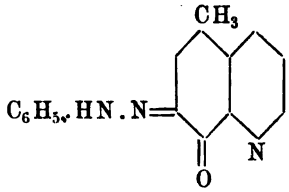
Es wurde nun das m-Benzolazo-o-Oxy-ana-Methylchinolin dargestellt und auf seine Fähigkeit, anzufärben, geprüft. Da im ana-Methyl-o-Oxychinolin



die p-Stelle zum OH besetzt ist, so mußte der Diazorest in die o-Stelle zum Hydroxyl treten, das Combinationsproduct ist also ein o-Oxyazokörper. Je nachdem man diese Farbstoffe aber als wahre Azoverbindungen oder als Hydrazone auffaßt, erscheint das Benzolazo-o-Oxy-ana-Methylchinolin als



oder



I. II.

Der Körper I aber muß, als wahres o-Oxychinolinderivat, die Beizen färben; dem Körper II dagegen muß, ebenso wie dem a-Nitroso-o-Oxychinolin, diese Fähigkeit abgehen. — Der Versuch zeigte nun, daß das Benzolazo-o-Oxy-a-Methylchinolin Eisen- und Aluminiumbeizen kräftig färbt, wonach es als wahrer Oxyazokörper anzusehen ist, und nicht als Hydrazon. Die Schlußfolgerung auf die Natur der übrigen o-Oxyazokörper würde sich dann aus Analogie von selbst ergeben.

P. Jacobson und W. Fischer[1]) suchten die Alternative für das Oxyazobenzol bezw. seine Aether zu entscheiden. Die folgenden Formeln veranschaulichen die beiden einander gegenüberstehenden Auffassungsweisen für diese Körper:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 992 (1892).

$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . OH$ $\qquad$ $C_6H_5 . NH . N{=}C_6H_4{=}O$

$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . OC_2H_5$ $\qquad$ $C_6H_5 . N(C_2H_5) . N{=}C_6H_4{=}O$

I. Azoformel $\qquad$ II. Hydrazonformel.

Je nachdem der Äthyläther des Oxyazobenzols — das Benzolazo-Phenetol — die Azo- oder die Hydrazonformel besitzt, mußte er bei der Spaltung durch Wasserstoffaddition die folgenden Verbindungen geben:

I. $C_6H_5 . NH_2$ und $p\text{-}C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH_2}$

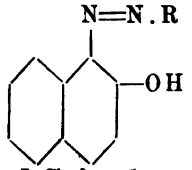
Anilin $\qquad$ p-Phenetidin

II. $C_6H_5 . NHC_2H_5$ und $p\text{-}C_6H_4 < {OH \atop NH_2}$

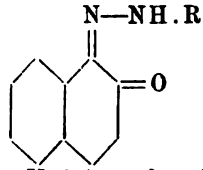
Aethylanilin $\qquad$ p-Amidophenol.

Der Versuch entschied für die Formel I, der Aethyläther erwies sich also als ein wahrer Azokörper. Ein sicherer Schluß auf das freie Oxyazobenzol ist hieraus allerdings nicht zu ziehen, da man offenbar auch bei den Oxyazokörpern eine Neigung zu desmotroper Umlagerung geltend machen kann. Es wäre nicht unmöglich, daß dem freien Oxyazobenzol die Hydrazonformel zukommt, daß es sich aber bei der Aetherificirung, vielleicht schon bei der Salzbildung, in den Azokörper umlagert.

Aehnliche Versuche hat R. Meldola[1]) in Gemeinschaft mit E. Hawkins und F. B. Burls mit Derivaten des β-Naphtols gemacht. Den Azoverbindungen derselben kommt nach den beiden zur Debatte stehenden Anschauungen eine der beiden folgenden Formeln zu:



und



I. Azoformel $\qquad$ II. Hydrazonformel.

Es wurde das Acetylderivat des p-Toluolazo-β-naphtols der Spaltung durch hydrirende Mischungen unterworfen. Je nachdem diesem Körper die Azo- oder die Hydrazonformel

I. $C_7H_7 . N{=}N . C_{10}H_6 . OC_2H_3O$

oder II. $C_7H_7(C_2H_3O)N{-}N{=}C_{10}H_6{=}O$

zukommt, waren dabei verschiedene Reductionsproducte zu erwarten, nämlich:

I. $C_7H_7 . NH_2$ und $H_2N . C_{10}H_6 . OC_2H_3O$

p-Toluidin $\qquad$ Amidonaphtolacetat,

bezw. $C_2H_3O . NH . C_{10}H_6 . OH$ [2])

Acetamido-β-naphtol

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 923. — [2]) Die Bildung dieses Körpers wäre die Folge einer Umlagerung wie sie W. Böttcher [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 629, 1933 (1883)] an Anhydroverbindungen von o-Amidophenolderivaten beobachtet hat.

II. $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ und $H_2N.C_{10}H_6.OH$
Acettoluid Amidonaphtol.

Der Versuch hat aber die gewünschte Entscheidung nicht gebracht, da eine ganze Anzahl verschiedener Reductionsproducte auftraten, unter andern neben Acettoluid auch Acetamido-β-naphtol. Die Ursache ist wahrscheinlich in der vorübergehenden Bildung von Anhydrobasen zu suchen, welche dann theils in einem, theils in anderem Sinne gespalten werden. — In anderen analogen Fällen wurden ähnliche Resultate erhalten.

In Beziehung zu der Frage nach der Constitution der Oxyazokörper stehen auch einige merkwürdige Isomeriefälle, welche J. T. Hewitt[1]) beobachtete. Er fand, daß das aus o-Chloranilin und Phenol zu erhaltende o-Chlorbenzolazophenol, welches in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 85° krystallisirt, durch Erwärmen auf 80° in eine isomere rothe, bei 96° schmelzende Modification übergeht. Vielleicht ist der eine Körper die wahre Azoverbindung (I), der andere das Hydrazon (II):

I. $C_6H_4.Cl.N{=}N.C_6H_5.OH$; II. $C_6H_4Cl.NH.N{=}C_6H_4{=}O$;

möglicher Weise könnte auch geometrische Isomerie vorliegen:

I. $\begin{array}{c} C_6H_4Cl.N \\ \| \\ C_6H_4.OH.N \end{array}$ II. $\begin{array}{c} C_6H_4Cl.N \\ \| \\ N.C_6H_4.OH \end{array}$ [2]).

Eine experimentelle Entscheidung konnte bisher nicht gegeben werden.

Fassen wir die zahlreichen Einzelthatsachen zusammen, welche diese umfassenden Untersuchungen über die Constitution der Orthooxyazokörper zu Tage gefördert haben, so müssen wir bekennen, daß sie die Frage nicht gelöst haben. Vielleicht ist diese ebenso wenig einer eindeutigen Beantwortung zugänglich, wie die nach der Natur der Orthoamidoazoverbindungen; vielleicht spielt in beiden Fällen die Tautomerie eine bestimmende Rolle.

Eine Ueberlegung möge aber hier noch eine Stelle finden, welche vielleicht geeignet ist, die Frage von einem neuen Gesichtspunkte zu beleuchten. Es ist bekannt, daß der Eintritt substituirender Atome oder Radicale den chemischen Charakter einer Verbindung oft sehr wesentlich beeinflußt. Im allgemeinen wird die Richtung dieses Einflusses denjenigen Sinn haben, welcher der Natur des eintretenden Substituenten entspricht. So wird der schwach saure Charakter des Phenols durch den Eintritt negativer Nitrogruppen wesentlich erhöht, derartig, daß er sich im Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ zu den Eigenschaften einer starken Säure steigert. Die basische Natur des Anilins wird in entsprechender Weise durch den Eintritt derselben Nitrogruppen abgeschwächt; im Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ ist sie schon völlig aufgehoben und das Trinitranilin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ zeigt durch die Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, schon den Charakter einer schwachen Säure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2975 (1893). — [2]) Ueber mögliche Stereoisomerie bei Azokörpern s. w. u.

Eigenthümlich ist das Verhalten gewisser Oxydisazokörper bei der Alkylirung. Werden Verbindungen dieser Art mit Alkylhalogeniden und Alkali in der üblichen Weise behandelt, so entstehen Aether, welche sich vor den nicht alkylirten Farbstoffen durch eine größere Alkalibeständigkeit auszeichnen. Schon seit längerer Zeit wird aus Diamidostilbendisulfosäure einerseits und Phenol andrerseits ein als Brillantgelb bezeichneter Farbstoff

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_4.OH \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_4.OH \end{array}$$

dargestellt [1]). Durch Aethylirung erhält man aus ihm das Chrysophenin [2]). Dieser Körper galt als neutraler Aether des Brillantgelb. Da er ein substantiver Baumwollfarbstoff ist, so würde er nach dieser Auffassung eine Ausnahme von der sonst allgemeinen Erfahrung machen, daß die Verwandtschaft eines Farbstoffes zur Textilfaser an die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Amidgruppen geknüpft ist. R. Meyer hat deshalb in Gemeinschaft mit J. Schäfer diesen und ähnliche Farbstoffe einer näheren Untersuchung unterworfen [3]). Sie führte zu dem auffallenden Ergebnisse, daß die fraglichen Verbindungen nicht neutrale, sondern saure Aether sind, daß also nur eine der beiden OH-Gruppen von der Alkylirung betroffen wird. Aus Benzidin und Phenol entsteht ein Diphenyldisazophenol; durch Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali giebt es eine Monobenzylverbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OC_7H_7 \end{array}$$

Ebenso erwies sich das Chrysophenin als einfach äthylirtes Brillantgelb:

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_4.OH \\ \| \\ CH.C_6N_3.SO_3Na.N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5 \end{array}$$

Ein ähnlicher Farbstoff ist das Diamingoldgelb. Dasselbe wird durch Combination von Diamidonaphtalindisulfosäure mit Phenol und darauf folgende Alkylirung erhalten [4]). Auch das Diamingoldgelb erwies sich als eine Monoäthylverbindung:

$$C_{10}H_4(SO_3Na)_2 \begin{cases} N{=}N.C_6H_4.OH \\ N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5 \end{cases}$$

---

[1]) A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. Nr. 38 735 vom 29. Januar 1886. — [2]) Id., D. R.-P. Nr. 42 466 vom 15. November 1886. — [3]) Noch nicht veröffentlicht. — L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 61 174 vom 28. August 1890.

Bildung und Constitution der Diazoamidokörper wurde gleichfalls vielfach zum Gegenstande von Untersuchungen. Dieselben knüpften an eine ältere Beobachtung von P. Grieß[1]) an, welcher gefunden hatte, daß bei der Einwirkung von Diazokörpern und Aminen stets ein und dieselbe Diazoamidoverbindung entsteht, gleichgültig ob die beiden Körper

$$R_1.N{=}N.Cl \text{ und } R_2.NH_2$$

oder

$$R_2.N{=}N.Cl + R_1.NH_2$$

in Reaction treten. Man sollte dagegen die Bildung zweier verschiedener Körper

$$R_1.N{=}N.NHR_2$$

bezw.

$$R_2N{=}N.NHR_1$$

erwarten. — So erhielt Grieß aus Diazobenzolchlorid, $C_6H_5.N{=}N.Cl$ und Bromanilin, $C_6H_4.Br.NH_2$ dieselbe Verbindung wie aus Diazobrombenzol, $C_6H_4.Br.N{=}N.Cl$ und Anilin, $C_6H_5.NH_2$; aus Diazobenzolchlorid und Toluidin dieselbe wie aus Diazotoluolchlorid und Anilin; in diesem Falle hätten die beiden Körper

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7$$

und

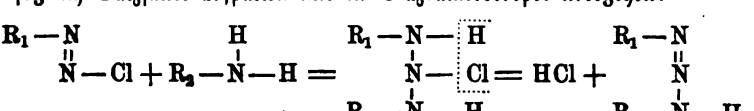
$$C_7H_7.N{=}N.NH.C_6H_5$$

entstehen sollen ꝛc.

Die Beobachtungen von Grieß sind später durch zahlreiche ähnliche Thatsachen erweitert worden[2]), so daß die eigenthümliche Erscheinung sich als eine allgemeine erwies. Es drängen sich dann aber sogleich zwei Fragen auf:

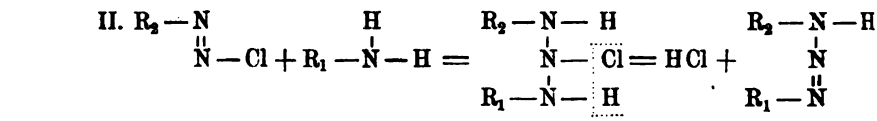
1. wie erklärt sich die Identität der beiden Körper, welche nach ihrer Bildungsweise doch verschieden sein sollten?
2. welche der beiden möglichen Constitutionsformeln ist dem Reactionsproducte zu ertheilen?

Die Beantwortung der ersten Frage erscheint am einfachsten gegeben durch die Annahme, daß die Reaction nur in einem der beiden Fälle normal verläuft, während sie im anderen mit einer Atomverschiebung verbunden sein muß. Aber erstens knüpft sich hieran gleich die weitere Frage, in welchem der beiden Fälle die Verschiebung stattfindet, welche weiter auf die oben formulirte Frage 2 hinüberleitet; und ferner ist es erwünscht, eine angenommene Atomwanderung in ihrem Mechanismus weiter zergliedern zu können. Einen Versuch hierzu machte Victor Meyer[3]) durch die Annahme, daß bei der Einwirkung der Amine auf Diazosalze zunächst unbeständige Additionsproducte entstehen, welche aber sogleich Salzsäure abspalten und in Diazoamidokörper übergehen:

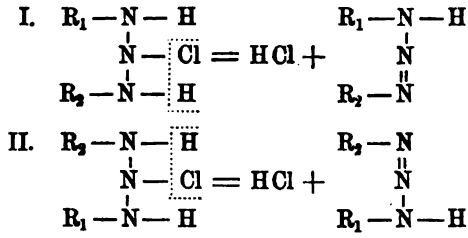


I. $R_1-N{=}N-Cl + R_2-NH-H = R_1-N(-R_2)-N(-H)-Cl = HCl + R_1-N{=}N-R_2-NH-H$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1618 (1874). — [2]) R. Meldola und F. W. Streatfield, ibid. 19, 3239 (1886); E. Nölting u. F. Binder; ibid. 20, 3004 (1887). — [3]) Ibid. 14, 2447 (1881). Anmerkung.

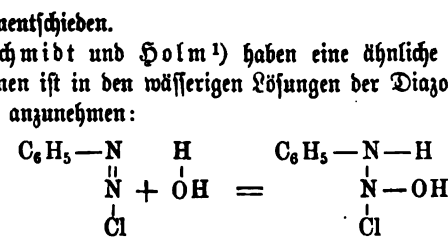


Wie man sieht, sind diese hypothetischen Zwischenproducte in beiden Fällen identisch, sie können deshalb also auch durch Abspaltung von Salzsäure nur ein und dasselbe Endproduct geben. Ob aber die Abspaltung im Sinne der obigen Schemata erfolgt, oder in dieser Weise:

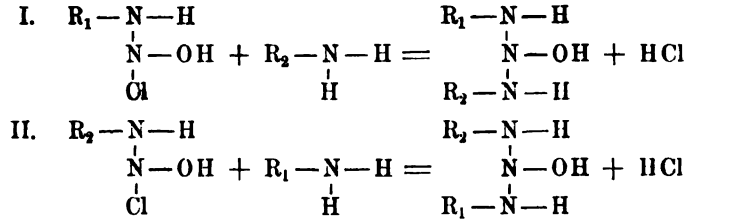


bleibt zunächst unentschieden.

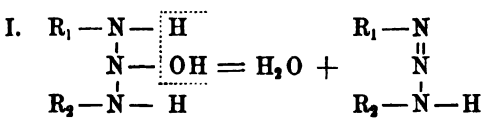
H. Goldschmidt und Holm[1]) haben eine ähnliche Anschauung entwickelt. Nach ihnen ist in den wässerigen Lösungen der Diazoverbindungen ein Additionsproduct anzunehmen:



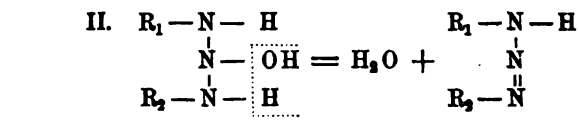
Die Bildung der Diazoamidokörper würde dann in folgender Art verlaufen:



Auch hier wird also zunächst die Bildung eines Zwischenproductes vorausgesetzt, welches in beiden Fällen dasselbe ist, und daher auch bei seinem weiteren Zerfall nur ein und denselben Diazoamidokörper geben kann. Die Bildung des letzteren ist als Folge einer Wasserabspaltung zu betrachten; ob diese sich aber nach dem ersten oder zweiten der folgenden Schemata vollzieht, bleibt auch hier vorläufig ungewiß:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1019 (1888).



II. R_1-N-H $\quad$ R_1-N-H
$\quad\quad N-OH = H_2O + \quad N$
R_2-N-H $\quad$ R_2-N

Die Frage, welcher der beiden möglichen Diazoamidokörper entsteht, ist in neuerer Zeit ebenfalls Gegenstand der Bearbeitung gewesen. R. Meldola und F. W. Streatfield[1]) suchten sie durch Untersuchung von Alkylderivaten zu entscheiden. Sie erhielten aus

$$C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.Cl \text{ und } C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}H_2$$

einerseits; aus

$$C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.Cl \text{ und } C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{1}{N}H_2$$

andererseits denselben Diazoamidokörper, welchem also eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben ist:

$$C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Ein Alkylderivat dieses Körpers konnten sie nun auf zwei Wegen erhalten:

a) durch directe Alkylirung;
b) durch Vereinigung von

$$C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.Cl \text{ und } C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}H.C_2H_5.$$

Beide Körper erwiesen sich als verschieden. Die Constitution der nach b entstehenden Verbindung kann aber nach ihrer Bildung nur der Formel

$$C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.\overset{1}{N}.C_2H_5.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2$$

entsprechen; für das, durch directe Alkylirung erhaltene Derivat bleibt dann nur die Formel

$$C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.\overset{1}{N}.C_2H_5.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2$$

und folglich für den nicht alkylirten Diazoamidokörper:

$$C_6H_4.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{N}{=}N.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.$$

E. Nölting und F. Binder[2]) gelangten in den von ihnen untersuchten Fällen zu dem ganz entgegengesetzten Schlusse: daß die Diazoamidoverbindungen bald im Sinne der einen, bald in dem der anderen Formel reagiren, und daß sie demnach als tautomere Körper anzusehen sind, eine Ansicht, welche schon vorher, freilich ohne Begründung, von E. Laar[3]) vertreten worden war.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3239 (1886). — [2]) Ibid. 20, 3004 (1887). — [3]) Ibid. 19, 736 (1886).

Die Genannten ließen z. B.

I. $C_6H_5.N{=}N.Cl$ und $p{-}C_6H_4.CH_3.NH_2$

II. $p{-}C_6H_4.CH_3.N{=}N.Cl$ und $C_6H_5.NH_2$

auf einander einwirken, und erhielten in beiden Fällen denselben Körper, welchem also eine der beiden Formeln:

I. $C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7$

oder

II. $C_7H_7.N{=}N.NH.C_6H_5$

zu ertheilen ist.

Sie argumentiren nun: Durch Reduction müßte ein Körper von der Formel I gespalten werden im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7 + 2H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH_2} + \underset{\text{p-Toluidin}}{C_7H_7.NH_2};$$

der Körper II dagegen sollte als Reductionsproducte liefern:

$$\underset{\text{p-Tolylhydrazin}}{C_7H_7.NH.NH_2} \text{ und } \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Der Versuch ergab, daß alle vier Körper neben einander entstehen. — Dieser Thatsache ist aber wohl kein großes Gewicht beizulegen, da z. B. die Reduction des Körpers I, außer nach der obigen Gleichung, auch im folgenden Sinne erfolgen könnte:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7 + 2H_2 = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{p-Tolylhydrazin.}}{H_2N{=}NH.C_7H_7}$$

Ferner wurde die Umlagerung zu Amido- und Oxyazokörpern studirt, und beispielsweise Folgendes ermittelt: die Diazoamidoverbindung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin, oder umgekehrt erhalten, gab mit Anilin: Amidoazobenzol und p-Toluidin, reagirte also im Sinne der Gleichung:

$$\text{a)}\quad C_6H_5.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_7H_7 + \\ H.\ C_6H_4.NH_2\end{array}$$

$$= C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2 + H_2N.C_7H_7.$$

Mit Dimethylanilin erfolgte die Umsetzung:

$$\text{b)}\quad C_7H_7.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_6H_5 + \\ H.\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{array}$$

$$= C_7H_7.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2N.C_6H_5.$$

Und mit Phenol:

$$\text{c)}\quad C_6H_5.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_7H_7 + \\ H.\ C_6H_4.OH\end{array}$$

$$= C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH + H_2N.C_7H_7.$$

In den Reactionen a) und c) verhält sich also der Körper im Sinne der obigen Formel I, während er bei b) wie eine Verbindung der Formel II reagirt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die Diazoamidoverbindungen unter Entwickelung von Stickstoff in ein Amin und ein Phenol gespalten; bei einem Körper der obigen Formel I sollte die Reaction in folgendem Sinne verlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5. \\ OH \end{matrix}\!\!\vdots N{=}N.\vdots \begin{matrix} NH.C_7H_7 \\ H \end{matrix} + H_2O$$

$$= N_2 + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{p-Toluidin.}}{H_2N.C_7H_7}$$

Der Körper II dagegen müßte zerfallen nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_7H_7. \\ OH \end{matrix}\!\!\vdots N{=}N.\vdots \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ H \end{matrix} + H_2O$$

$$= N_2 + \underset{\text{p-Kresol}}{C_7H_7.OH} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Der Erfolg des Versuches war auch hier die Bildung aller vier Spaltungsproducte.

In diesen und andern Fällen reagirte der Diazoamidokörper entweder wie eine Verbindung der Formel I, oder wie eine solche der Formel II, oder wie eine Mischung beider.

Als bemerkenswerth ist noch zu erwähnen, daß bei der Einwirkung von Diazokörpern auf alkylirte Amine die Identitätserscheinungen verschwinden; aus Diazobenzolchlorid und Aethyltoluidin einerseits, aus Diazotoluolchlorid und Aethylanilin andererseits entstehen zwei verschiedene Verbindungen. Die Reaction verläuft also normal:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.N{=}N.Cl + C_7H_7.NH.C_2H_5$$

$$= HCl + C_6H_5.N{=}N.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.C_7H_7$$

$$\text{II.}\quad C_7H_7.N{=}N.Cl + C_6H_5.NH.C_2H_5$$

$$= HCl + C_7H_7.N{=}N.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.C_6H_5$$

Diese Thatsache ist in Uebereinstimmung mit allen, in ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen; sie erklärt sich durch die, im Vergleich mit dem Wasserstoffatome weit geringere Beweglichkeit der Alkylgruppen, welche dieselben zu Atomverschiebungen weniger befähigt als jenes. Sie läßt sich wohl mit jeder der oben gegebenen Anschauungen über den Mechanismus der an den nicht alkylirten Verbindungen beobachteten Umlagerungen gleich gut vereinigen.

Endlich ist noch über eine Versuchsreihe von H. Goldschmidt[1]) zu berichten, welche sich auf dieselbe Frage bezieht. Diese ging von der Ueberlegung aus, daß die fraglichen Umlagerungen stets bei Reactionen constatirt wurden, welche sich in wässerigen Lösungen vollziehen, und daß die oben entwickelte Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser die bedingende Ursache sei. Bei

---

[1]) H. Goldschmidt und Holm, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1019 (1888); H. Goldschmidt und Molinari, ibid. 21, 2557 (1888).

Reactionen unter Ausschluß von Wasser und andern leicht addirbaren Körpern mußte ein solcher Vorgang fortfallen, und es sei daher zu erwarten, daß derartige Umsetzungen sich zur Constitutionsbestimmung der Diazoamidokörper besser eignen würden, als die früher verwendeten. Als ein passendes Reagens wurde das Phenylisocyanat erkannt, welches sich mit Diazoamidokörpern direct vereinigt. Je nachdem nun z. B. der Diazoamidoverbindung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin die eine oder die andere der früher angegebenen Formeln zukommt, muß diese Addition, falls Umlagerung ausgeschlossen ist, nach der einen oder andern der beiden folgenden Gleichungen stattfinden:

$$\text{I.}\quad CO{=}N.C_6H_5 + NH\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} = CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CO{=}N.C_6H_5 + NH\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} = CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Es entsteht also unter Wanderung eines Wasserstoffatomes ein substituirter Harnstoff, dessen Spaltung einen Rückschluß auf die Formel des Diazoamidokörpers erlauben muß, welcher zu seiner Bildung Veranlassung gab.

Die Einwirkung von Säuren muß nämlich verschiedene Spaltungsproducte geben, je nachdem die Voraussetzungen der Gleichung I oder II zutreffen, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\text{I.}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + CO\begin{cases} NH.C_7H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_7H_7.OH + CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Im ersteren Falle waren demnach als Spaltungsproducte des Harnstoffs Phenol und Phenyl-Tolylharnstoff zu erwarten; im zweiten p-Kresol und Diphenylharnstoff. — Der Versuch — der übrigens gewisse Vorsichtsmaßregeln erfordert, wenn er zu klaren Resultaten führen soll, entschied im Sinne der Gleichung I; damit ist für den Diazoamidokörper die Formel I

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7$$

erwiesen. Die Bildung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin verläuft demnach normal, während diejenige aus p-Diazotolylchlorid und Anilin eine Atomverschiebung in sich schließt.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde nun eine Reihe gemischter Diazoamidokörper untersucht und dabei stets ein unzweideutiges Ergebniß erzielt. Beispielsweise wurden folgende Constitutionsformeln festgestellt:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7.p$$
$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_{10}H_7.\beta$$
$$p.C_7H_7.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p$$
$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p$$
$$C_{10}H_7.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p.$$

H. Goldschmidt schließt daher, daß die Diazoamidokörper nicht als tautomere Verbindungen zu betrachten sind, sondern daß ihnen stets eine ganz bestimmte Formel zugeschrieben werden muß; daß aber bei ihrer Bildung, wie bei ihren Spaltungen, welche sich in wässerigen Lösungen vollziehen, nicht selten Atomverschiebungen eintreten können. — Aus den in den einzelnen Fällen ermittelten Formeln leitet er weiter die Regel ab, daß bei gemischten Diazoamidoverbindungen mit zwei stark verschiedenen Radicalen das negativere an die Imidgruppe tritt.

Schließlich sind noch einige, in neuester Zeit ausgeführte Untersuchungen über die Natur der Diazokörper selbst zu besprechen, welche zu überaus interessanten Bereicherungen unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete geführt haben.

Die Erfahrung, daß bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Ketonsäuren und analoge Verbindungen meist keine eigentlichen „gemischten Azokörper" sondern vielmehr Hydrazone entstehen[1]), hat seit einiger Zeit die Vermuthung nahe gelegt, daß das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen reagiren kann, nämlich einerseits als wahrer Diazokörper, andererseits als Nitrosamin:

I. $C_6H_5.N{=}N.OH$ — Diazoform

II. $C_6H_5.NH.NO$ — Nitrosaminform.

Nach dieser Auffassung, welche besonders H. v. Pechmann[2]) und E. Bamberger[3]) vertreten haben, würde die Diazoform zu den wahren Azokörpern, die Nitrosaminform dagegen zu Hydrazonen führen.

Man erkennt sofort den Zusammenhang dieser Erwägung mit den oben dargelegten Erörterungen über die Natur der Amido- und Oxyazokörper. Wollte man beispielsweise das Benzolazo-α-Naphtol als echten Azokörper gelten lassen, während man dem β-Naphtolfarbstoff die Hydrazonformel zuschreiben möchte, so hätte man nur anzunehmen, daß das Diazobenzol auf α-Naphtol in der Diazoform, auf β-Naphtol dagegen in der Nitrosaminform einwirkt:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.N{=}N.OH + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH + H_2O$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5.NH.NO + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.NH.N{=}C_{10}H_6{=}O + H_2O.$$

---

[1]) Siehe das folgende Kapitel. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3255 (1891); 27, 651 (1894). — [3]) Ibid. 3260.

In jüngster Zeit ist es nun gelungen, die zunächst hypothetische zweite Form der Diazoverbindungen thatsächlich darzustellen. Diese werthvolle Entdeckung wurde nahezu gleichzeitig und unabhängig von zwei verschiedenen Seiten gemacht.

E. Schraube und E. Schmidt[1]) beobachteten, daß eine Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid, $C_6H_4.NO_2.N{=}N.Cl$, in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen, eine gelbe klare Lösung liefert, in welcher, trotzdem Stickstoffentwickelung nicht eintritt, keine Spur von Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Diese Lösung enthält die Natriumverbindung des p-Nitrophenylnitrosamins, $C_6H_4.NO_2.NNa.NO$, welche auch daraus isolirt werden konnte, und aus welcher durch Essigsäure das freie p-Nitrophenylnitrosamin, $C_6H_4.NO_2.NH.NO$, als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag von blaßgelber Farbe abgeschieden wird. Dieser Körper ist mit dem freien p-Nitrodiazobenzol isomer. Er kann ohne Zersetzung auf dem Filter gesammelt und mit Eiswasser gewaschen werden. Beim Erwärmen zersetzt er sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung. In eine alkalische Lösung von β-Naphtolnatrium eingetragen, bildet er keinen Farbstoff. — Durch Salzsäure wird er langsam in p-Nitrodiazobenzolchlorid zurückverwandelt; diese Umsetzung wird durch Anwesenheit geringer Mengen von salpetriger Säure sehr beschleunigt, wobei aber zugleich etwas Diazoamidoverbindung des p-Nitranilins entsteht. — Mit Jodmethyl und Holzgeist bildet das Nitrosamin den Methyläther, $C_6H_4.NO_2.NC_2H_5.NO$[2]).

Auch das Phenylnitrosamin oder i-Diazobenzol kann in Gestalt seiner Kaliumverbindung durch Einwirkung von Kalilauge gewonnen werden. Zu diesem Zwecke trägt man eine etwa 15 procentige Lösung von Diazobenzolchlorid bei 0° in etwa die $1^1/_2$fache Menge einer 75 procentigen Kalilauge ein und erhitzt dann die Flüssigkeit möglichst schnell auf 130 bis 140°. Aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung krystallisirt dann beim Erkalten das Phenylnitrosaminkalium in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättern aus, welche noch mittelst 40- bis 50 procentigem Alkohol gereinigt werden können. Auch dieser Körper giebt mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff.

Das Phenylnitrosaminkalium ist isomer mit dem von P. Grieß vor nahezu 30 Jahren dargestellten Diazobenzolkalium:

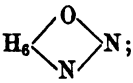
$C_6H_5.N{=}N.OK$	$C_6H_5.NK.NO$
Diazobenzolkalium	i-Diazobenzolkalium Phenylnitrosaminkalium.

Durch Einwirkung von Mineralsäuren wird das Phenylnitrosamin, analog der nitrirten Verbindung, in Diazobenzolsalz zurückverwandelt. Durch Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung wird es in den Methyläther, $C_6H_5.NCH_3.NO$ übergeführt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 514 (1894). — [2]) Ueber einen isomeren Aether $C_6H_4.NO_2.N{=}N.OCH_3$ s. H. v. Pechmann und L. Frobenius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 672 (1894).

Unmittelbar nach dem Bekanntwerden dieser Beobachtungen theilte E. Bamberger[1]) Versuche über die Oxydation einer alkalischen β-Diazonaphtalinlösung durch Ferricyankalium mit. Er erhielt dabei drei verschiedene Verbindungen, nämlich:

1. Naphtalin-2,1-Diazooxyd, $C_{10}H_6$  ;

2. β-Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$;

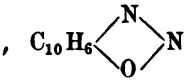
3. β-i-Diazonaphtalin oder β-Naphtylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$.

Die beiden ersten sind durch Oxydation des Diazonaphtalins, $C_{10}H_7.N{=}N.OH$ entstanden, und zwar ist die Diazonaphtalinsäure der unten noch zu besprechenden Diazobenzolsäure analog. Die dritte Verbindung aber ist das Product einer intramolekularen Atomverschiebung und entspricht ihrer Bildung und Constitution nach den von Schraube und Schmidt erhaltenen Verbindungen.

Das β-i-Diazonaphtalin ist eine ziemlich starke Säure; ihr Natriumsalz bildet silberweiße, glänzende, leicht lösliche Blättchen: das Barium-, Silber-, Blei-, Zinksalz u. s. w. weiße, krystallinische, schwer lösliche Fällungen. Es ist in freiem Zustande nicht explosiv, ebensowenig das Natriumsalz; das Silbersalz aber explodirt beim Erhitzen. Sehr beständig ist die wässerig-alkalische Lösung des Natriumsalzes: man kann dasselbe ohne Bedenken aus kochender verdünnter Natronlauge umkrystallisiren.

Außer durch diese Eigenschaften unterscheidet es sich von dem isomeren β-Diazonaphtalin durch die Unfähigkeit, mit Phenolen bei Gegenwart von Alkalien Azofarbstoffe zu bilden. Es gleicht hierin vollkommen dem i-Diazobenzol und dem i-Nitrodiazobenzol. Auch wird es, ebenso wie diese, durch Mineralsäuren in Diazonaphtalin verwandelt:

$$C_{10}H_7.NH.NO = C_{10}H_7.N{=}N.OH.$$

Wesentlich anders als bei dem β-Diazonaphtalin verläuft die alkalische Oxydation bei der isomeren α-Verbindung. Hier entsteht Azonaphtalin, $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_7$, Naphtalin-1,2-Diazooxyd, $C_{10}H_6$ 

und α-Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$; ein i-Diazokörper konnte aber in diesem Falle nicht aufgefunden werden. Dagegen läßt sich das α-i-Diazonaphtalin oder α-Naphtylnitrosamin durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf α-Diazonaphtalin leicht gewinnen. Seine Eigenschaften entsprechen ganz denen der β-Verbindung.

An die Entdeckung der i-Diazokörper knüpfte sich eine weitgehende Debatte, welche dadurch hervorgerufen wurde, daß A. Hantzsch[2]) ihre Isomerie mit den Diazoverbindungen auf stereochemischer Grundlage zu erklären

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 679 (1894). — [2]) Ibid. 27, 1857, 2968 (1894).

suchte. Die Berechtigung dieser Auffassung auf Grund der bisher festgestellten Thatsachen ist indessen von E. Bamberger[1]) auf das Bestimmteste zurückgewiesen worden.

Lassen wir die i-Diazokörper einstweilen als Nitrosamine gelten. Sie verwandeln sich mit der größten Leichtigkeit in wahre Diazoverbindungen, und vice versa:

$$C_6H_5.NH.NO \rightleftarrows C_6H_5.N{=}N.OH.$$

Die erstere Umwandlung erfolgt in saurer, die letztere in alkalischer Lösung. Bamberger hat in Folge dessen die Vermuthung ausgesprochen, daß bei dem gewöhnlichen Diazotirungsprocesse zunächst i-Diazokörper gebildet werden, welche dann erst durch die anwesende Säure zu wahren Diazoverbindungen umgelagert werden. Das primäre Amin würde hiernach durch die salpetrige Säure zunächst in der Seitenkette nitrosirt, z. B.:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} \rightarrow \underset{\substack{\text{Phenylnitrosamin}\\ \text{i-Diazobenzol}}}{C_6H_5.NH.NO} \rightarrow \underset{\text{Diazobenzol.}}{C_6H_5.N{=}N.OH}$$

Durch eine scharfsinnig erdachte Experimentaluntersuchung ist es ihm in der That gelungen, diese Auffassung durch thatsächliches Material zu stützen[2]).

Von den Eigenschaften der i-Diazokörper verdient besonders ihre Unfähigkeit, mit Phenolen Azofarbstoffe zu bilden, hervorgehoben zu werden. Diese Thatsache widerspricht der Anfangs angedeuteten Annahme, es könne bei der Bildung derjenigen Oxyazokörper, welche wegen ihrer Alkaliunlöslichkeit als Hydrazone gelten, die Diazoverbindung in der Nitrosaminform wirken. Die Entdeckung der i-Diazokörper hat daher keinen Beitrag zu der Frage nach der Constitution dieser Farbstoffe geliefert.

Ebensowenig wie auf β-Naphtol wirken die i-Diazoverbindungen, wie Schraube und Schmidt[3]) für das i-Diazobenzolnatrium feststellten, auf Aceton, Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure ein. Die Vermuthung, daß das Diazobenzol bei der Einwirkung auf Acetone und dergleichen in kalter essigsaurer oder alkalischer Lösung sich zunächst in i-Diazobenzol umlagere, verliert daher gleichfalls sehr an Wahrscheinlichkeit.

Weitere interessante Ergebnisse wurden durch eine Untersuchung von E. Bamberger[4]) über die Oxydation von Diazokörpern mittelst Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Tage gefördert. Aus Diazobenzol erhielt er auf diese Weise neben Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol und Diphenyl, als Hauptproduct eine Säure $C_6H_5.N_2HO_2$, welche den Namen Diazobenzolsäure erhalten hat[5]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2582, 2930. — [2]) Ibid. 27, 1948 (1894). — [3]) l. c. S. 518. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 471, 482 (1893); 27, 359, 584, 668, 914, 1179, 1273, 2601 (1894). — [5]) Bei Anwendung von Ferricyankalium entsteht auch noch Phenylferrocyanwasserstoffsäure, $C_6H_5.H_3FeCy_6$.

Dieselbe bildet weiße, bei 46° schmelzende Blättchen, welche bei stärkerer Erwärmung heftig verpuffen. Durch Mineralsäure erleidet sie eine intramolekulare Umlagerung zu o-Nitranilin, $C_6H_4.NO_2.NH_2$, daneben entsteht eine kleine Menge p-Nitranilin. Die gleichen Producte bilden sich durch Einwirkung des Lichtes und höherer Temperatur. Beim Schmelzen mit Alkali wird die Diazobenzolsäure in Anilin verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Nitrat und Nitrit. Natriumamalgam in alkalischer Lösung reducirt sie zunächst zu Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH_2$; dann weiter zu Anilin; Zinkstaub und Essigsäure geben Anilin, Diphenyl und Diazobenzol. — Durch Untersuchung der Ester hat Bamberger es wahrscheinlich gemacht, daß die Diazobenzolsäure als Phenylnitramin:

$$C_6H_5.NH.NO_2$$

aufzufassen ist. Da sie aber zwei isomere Esterreihen bildet, so scheint es, daß sie auch in der tautomeren Form einer Phenylimidosalpetersäure, $C_6H_5.N{=}NO.OH$ reagiren kann. — Die Darstellung der Diazobenzolsäure ist den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. patentirt worden [1]).

Der Diazobenzolsäure entsprechende Verbindungen wurden, wie oben (S. 1305) erwähnt, auch in der Naphtalinreihe erhalten, und zwar eine α- und eine β-Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$.

Die Diazosäuren erscheinen nach der angenommenen Formulirung als in der Seitenkette nitrirte Amine; die Diazobenzolsäure demnach als das vierte isomere Nitranilin. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung ist es denn E. Bamberger auch gelungen, die Säure durch directe Nitrirung des Anilins zu erhalten. Als nitrirendes Agens diente Stickstoffpentoxyd:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + N_2O_5 = 2\,C_6H_5.NH.NO_2 + H_2O.$$

Der Proceß wird von verschiedenen Nebenreactionen begleitet. Neben der als Hauptproduct entstehenden Diazobenzolsäure wird noch salpetersaures Diazobenzol, Diazoamidobenzol, o- und p-Nitranilin und vielleicht in Spuren auch Azobenzol gebildet; ein Theil des Anilins blieb unverändert, bezw. wurde es als Nitrat zurückerhalten. E. Bamberger knüpft hieran die Bemerkung, daß vielleicht auch bei dem gewöhnlichen Nitrirungsprocesse das Säureradical zunächst in die Seitenkette eintritt, und erst dann — in Folge einer umlagernden Wirkung der zur Nitrirung dienenden Säure — seinen Platz in den Benzolkern verlegt.

Die Diazobenzolsäure wurde ferner auch aus dem Diazobenzolperbromid, $C_6H_5.N{=}N.Br_3$ durch Einwirkung von Natronlauge erhalten; daneben entstehen Nitrosobenzol, Azobenzol, Benzochinon, o-Nitranilin u. a. [2]).

Bei der Bildung der Diazosäuren durch Oxydation von Diazoverbindungen, welche ja in alkalischer Lösung erfolgt, geht offenbar eine Umlagerung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70813 vom 24. Januar 1893. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 1273 (1894).

in die i-Diazokörper voran, so daß der Proceß als nichts anderes erscheint, als eine Oxydation des Nitrosamins zu dem entsprechenden Nitramin:

$$R.NH.NO + O = R.NH.NO_2.$$

In der That läßt sich denn auch das i-Diazobenzol sehr viel leichter durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu Diazobenzolsäure oxydiren, als das Diazobenzol selbst, so daß es zur Darstellung der Säure vortheilhafter ist, das Diazobenzol zunächst durch besondere Operation in i-Diazobenzol überzuführen, statt es direct zu oxydiren. Nach der von Bamberger gegebenen Vorschrift werden einige 80 Proc. des zur Verwendung kommenden Anilins an Diazobenzolsäure erhalten.

Es ist nun auch gelungen, umgekehrt die Diazobenzolsäure zu i-Diazobenzol zu reduciren[1]), und zwar durch eine kurz andauernde Behandlung mit Natriumamalgam:

$$R.NH.NO_2 + H_2 = H_2O + R.NH.NO.$$

Bei weiterer Einwirkung von Natriumamalgam wird das i-Diazobenzol rasch weiter zu Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH_2$ reducirt.

Auch über die Constitution der Diazosäuren ist eine Discussion zwischen A. Hantzsch und E. Bamberger geführt worden, auf welche hiermit verwiesen sei[2]).

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens der Diazoverbindungen seien endlich noch einige Arbeiten kurz erwähnt, welche sich auf die Beständigkeit, bezw. Zersetzlichkeit derselben in wässeriger Lösung beziehen.

Zur Prüfung dieser Frage bereitete R. Hirsch[3]) einerseits äquivalente Lösungen von Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin und Sulfanilsäure in Salzsäure und diazotirte sie; andererseits eine gleichfalls den vorigen äquivalente, alkalische Lösung der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure. Mischt man die Diazolösungen mit der Naphtolsulfosäurelösung, so fällt momentan der betreffende Farbstoff aus, und man kann durch eine Art Titrirverfahren leicht ermitteln, wieviel von der Diazolösung zur Ausfällung eines bestimmten Volumens der Naphtolsulfosäurelösung erforderlich ist. Im Anfange der Versuchsreihe verbrauchten 25 ccm der Naphtollösung je 25 ccm der Diazolösungen; letztere blieben dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und wurden von Zeit zu Zeit untersucht. Dabei stellte sich eine sehr bedeutende Verschiedenheit der einzelnen Lösungen heraus. Die Sulfanilsäurelösung zeigte, wie dies nicht anders zu erwarten, eine sehr bedeutende Beständigkeit; aber die Lösung des p-Toluidins stand ihr kaum nach. Nach 24 Stunden erforderten 25 ccm der Naphtollösung die folgenden Mengen der verschiedenen Diazolösungen:

Sulfanilsäure	Anilin	o-Toluidin	p-Toluidin	m-Xylidin
27 ccm	50 ccm	265 ccm	27,8 ccm	70 ccm

[1]) l. c. 1181. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 1729, 2601 (1894). — [3]) Ibid. 24, 324 (1891).

Aehnliche Versuche wurden von P. Th. Müller und J. Haussler[1]) angestellt. Sie experimentirten mit den Sulfosäuren des Diazobenzols und der Diazotoluole, sowie mit den Diazobenzosäuren. Auch hier bestätigte sich, daß die p-Verbindungen die beständigsten sind; dann folgen die o-Verbindungen; am unbeständigsten sind die m-Körper. So wird bei 64° die m-Diazobenzolsulfosäure durch Wasser etwa viermal so schnell zersetzt, als die isomere p-Diazosulfanilsäure. — Die isomeren o- und p-Verbindungen besitzen Constanten, welche von der Concentration der Lösungen unabhängig sind; die Constanten der m-Verbindungen stellen dagegen lineare Functionen der Concentration dar.

---

[1]) Compt. rend. 114, 549, 669, 760; Bull. soc. chim. [3] 9, 218.

Die Genannten ließen z. B.

I. $C_6H_5.N{=}N.Cl$ und $p{-}C_6H_4.CH_3.NH_2$

II. $p{-}C_6H_4.CH_3.N{=}N.Cl$ und $C_6H_5.NH_2$

auf einander einwirken, und erhielten in beiden Fällen denselben Körper, welchem also eine der beiden Formeln:

I. $C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7$

oder

II. $C_7H_7.N{=}N.NH.C_6H_5$

zu ertheilen ist.

Sie argumentiren nun: Durch Reduction müßte ein Körper von der Formel I gespalten werden im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7 + 2H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH_2} + \underset{\text{p-Toluidin;}}{C_7H_7.NH_2}$$

der Körper II dagegen sollte als Reductionsproducte liefern:

$$\underset{\text{p-Tolylhydrazin}}{C_7H_7.NH.NH_2} \text{ und } \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Der Versuch ergab, daß alle vier Körper neben einander entstehen. — Dieser Thatsache ist aber wohl kein großes Gewicht beizulegen, da z. B. die Reduction des Körpers I, außer nach der obigen Gleichung, auch im folgenden Sinne erfolgen könnte:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7 + 2H_2 = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{p-Tolylhydrazin.}}{H_2N{=}NH.C_7H_7}$$

Ferner wurde die Umlagerung zu Amido- und Oxyazokörpern studirt, und beispielsweise Folgendes ermittelt: die Diazoamidoverbindung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin, oder umgekehrt erhalten, gab mit Anilin: Amidoazobenzol und p-Toluidin, reagirte also im Sinne der Gleichung:

$$\text{a)}\quad C_6H_5.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_7H_7 + \\ H.\ C_6H_4.NH_2\end{array}$$

$$= C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2 + H_2N.C_7H_7.$$

Mit Dimethylanilin erfolgte die Umsetzung:

$$\text{b)}\quad C_7H_7.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_6H_5 + \\ H.\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{array}$$

$$= C_7H_7.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2N.C_6H_5.$$

Und mit Phenol:

$$\text{c)}\quad C_6H_5.N{=}N.\begin{array}{l}NH.C_7H_7 + \\ H.\ C_6H_4.OH\end{array}$$

$$= C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH + H_2N.C_7H_7.$$

In den Reactionen a) und c) verhält sich also der Körper im Sinne der obigen Formel I, während er bei b) wie eine Verbindung der Formel II reagirt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die Diazoamidoverbindungen unter Entwickelung von Stickstoff in ein Amin und ein Phenol gespalten; bei einem Körper der obigen Formel I sollte die Reaction in folgendem Sinne verlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5. \\ OH \end{matrix}\!\!\vdots\, N{=}N.\,\vdots\begin{matrix} NH.C_7H_7 \\ H \end{matrix} + H_2O$$

$$= N_2 + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{p-Toluidin.}}{H_2N.C_7H_7}$$

Der Körper II dagegen müßte zerfallen nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_7H_7. \\ OH \end{matrix}\!\!\vdots\, N{=}N.\,\vdots\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ H \end{matrix} + H_2O$$

$$= N_2 + \underset{\text{p-Kresol}}{C_7H_7.OH} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Der Erfolg des Versuches war auch hier die Bildung aller vier Spaltungsproducte.

In diesen und andern Fällen reagirte der Diazoamidokörper entweder wie eine Verbindung der Formel I, oder wie eine solche der Formel II, oder wie eine Mischung beider.

Als bemerkenswerth ist noch zu erwähnen, daß bei der Einwirkung von Diazokörpern auf alkylirte Amine die Identitätserscheinungen verschwinden; aus Diazobenzolchlorid und Aethyltoluidin einerseits, aus Diazotoluolchlorid und Aethylanilin andererseits entstehen zwei verschiedene Verbindungen. Die Reaction verläuft also normal:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.N{=}N.Cl + C_7H_7.NH.C_2H_5$$

$$= HCl + C_6H_5.N{=}N.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.C_7H_7$$

$$\text{II.}\quad C_7H_7.N{=}N.Cl + C_6H_5.NH.C_2H_5$$

$$= HCl + C_7H_7.N{=}N.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}.C_6H_5$$

Diese Thatsache ist in Uebereinstimmung mit allen, in ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen; sie erklärt sich durch die, im Vergleich mit dem Wasserstoffatome weit geringere Beweglichkeit der Alkylgruppen, welche dieselben zu Atomverschiebungen weniger befähigt als jenes. Sie läßt sich wohl mit jeder der oben gegebenen Anschauungen über den Mechanismus der an den nicht alkylirten Verbindungen beobachteten Umlagerungen gleich gut vereinigen.

Endlich ist noch über eine Versuchsreihe von H. Goldschmidt[1]) zu berichten, welche sich auf dieselbe Frage bezieht. Diese ging von der Ueberlegung aus, daß die fraglichen Umlagerungen stets bei Reactionen constatirt wurden, welche sich in wässerigen Lösungen vollziehen, und daß die oben entwickelte Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser die bedingende Ursache sei. Bei

---

[1]) H. Goldschmidt und Holm, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1019 (1888); H. Goldschmidt und Molinari, ibid. 21, 2557 (1888).

Reactionen unter Ausschluß von Wasser und andern leicht addirbaren Körpern mußte ein solcher Vorgang fortfallen, und es sei daher zu erwarten, daß derartige Umsetzungen sich zur Constitutionsbestimmung der Diazoamidokörper besser eignen würden, als die früher verwendeten. Als ein passendes Reagens wurde das Phenylisocyanat erkannt, welches sich mit Diazoamidokörpern direct vereinigt. Je nachdem nun z. B. der Diazoamidoverbindung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin die eine oder die andere der früher angegebenen Formeln zukommt, muß diese Addition, falls Umlagerung ausgeschlossen ist, nach der einen oder andern der beiden folgenden Gleichungen stattfinden:

$$\text{I.}\quad CO{=}N.C_6H_5 + NH\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} = CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CO{=}N.C_6H_5 + NH\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} = CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Es entsteht also unter Wanderung eines Wasserstoffatomes ein substituirter Harnstoff, dessen Spaltung einen Rückschluß auf die Formel des Diazoamidokörpers erlauben muß, welcher zu seiner Bildung Veranlassung gab.

Die Einwirkung von Säuren muß nämlich verschiedene Spaltungsproducte geben, je nachdem die Voraussetzungen der Gleichung I oder II zutreffen, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\text{I.}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + CO\begin{cases} NH.C_7H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N{=}N.C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_7H_7.OH + CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Im ersteren Falle waren demnach als Spaltungsproducte des Harnstoffs Phenol und Phenyl-Tolylharnstoff zu erwarten; im zweiten p-Kresol und Diphenylharnstoff. — Der Versuch — der übrigens gewisse Vorsichtsmaßregeln erfordert, wenn er zu klaren Resultaten führen soll, entschied im Sinne der Gleichung I; damit ist für den Diazoamidokörper die Formel I

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7$$

erwiesen. Die Bildung aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin verläuft demnach normal, während diejenige aus p-Diazotolylchlorid und Anilin eine Atomverschiebung in sich schließt.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde nun eine Reihe gemischter Diazoamidokörper untersucht und dabei stets ein unzweideutiges Ergebniß erzielt. Beispielsweise wurden folgende Constitutionsformeln festgestellt:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_7H_7.p$$
$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_{10}H_7.\beta$$
$$p.C_7H_7.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p$$
$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p$$
$$C_{10}H_7.N{=}N.NH.C_6H_4.Br.p.$$

H. Goldschmidt schließt daher, daß die Diazoamidokörper nicht als tautomere Verbindungen zu betrachten sind, sondern daß ihnen stets eine ganz bestimmte Formel zugeschrieben werden muß; daß aber bei ihrer Bildung, wie bei ihren Spaltungen, welche sich in wässerigen Lösungen vollziehen, nicht selten Atomverschiebungen eintreten können. — Aus den in den einzelnen Fällen ermittelten Formeln leitet er weiter die Regel ab, daß bei gemischten Diazoamidoverbindungen mit zwei stark verschiedenen Radicalen das negativere an die Imidgruppe tritt.

Schließlich sind noch einige, in neuester Zeit ausgeführte Untersuchungen über die Natur der Diazokörper selbst zu besprechen, welche zu überaus interessanten Bereicherungen unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete geführt haben.

Die Erfahrung, daß bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Ketonsäuren und analoge Verbindungen meist keine eigentlichen „gemischten Azokörper" sondern vielmehr Hydrazone entstehen[1]), hat seit einiger Zeit die Vermuthung nahe gelegt, daß das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen reagiren kann, nämlich einerseits als wahrer Diazokörper, andererseits als Nitrosamin:

I. $C_6H_5.N{=}N.OH$ — Diazoform

II. $C_6H_5.NH.NO$ — Nitrosaminform.

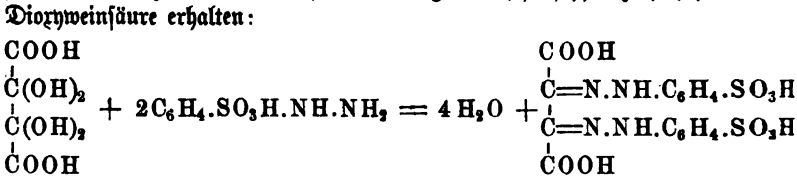
Nach dieser Auffassung, welche besonders H. v. Pechmann[2]) und E. Bamberger[3]) vertreten haben, würde die Diazoform zu den wahren Azokörpern, die Nitrosaminform dagegen zu Hydrazonen führen.

Man erkennt sofort den Zusammenhang dieser Erwägung mit den oben dargelegten Erörterungen über die Natur der Amido- und Oxyazokörper. Wollte man beispielsweise das Benzolazo-α-Naphtol als echten Azokörper gelten lassen, während man dem β-Naphtolfarbstoff die Hydrazonformel zuschreiben möchte, so hätte man nur anzunehmen, daß das Diazobenzol auf α-Naphtol in der Diazoform, auf β-Naphtol dagegen in der Nitrosaminform einwirkt:

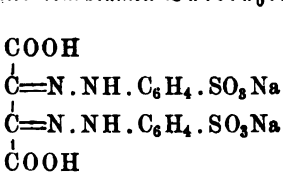
$$\text{I.}\quad C_6H_5.N{=}N.OH + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH + H_2O$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5.NH.NO + C_{10}H_7.OH = C_6H_5.NH.N{=}C_{10}H_6{=}O + H_2O.$$

[1]) Siehe das folgende Kapitel. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3255 (1891); 27, 651 (1894). — [3]) Ibid. 3260.

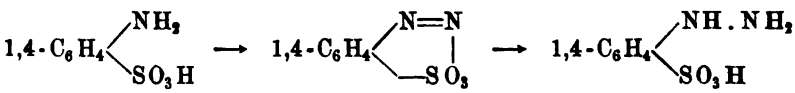
von denen das erste nach der Ausdrucksweise Emil Fischer's als Hydrazon, das letztere als Osazon der Dioxyweinsäure zu bezeichnen ist. — Die Sulfosäure des Osazons wird durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure erhalten:



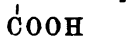
Das Natriumsalz dieser Säure bildet den von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) unter dem Namen Tartrazin in den Handel gebrachten Farbstoff:



Die Darstellung dieses Körpers aus seinen Componenten ist ein sehr einfacher Proceß, der sich ohne Schwierigkeit in wässeriger Lösung bei mäßiger Temperatur vollzieht und in dem angeführten Patente näher beschrieben ist. — Die Phenylhydrazinsulfosäure erhält man aus der Sulfanilsäure, indem man diese zunächst diazotirt und die so erhaltene p-Diazosulfanilsäure reducirt:



Zur Darstellung der Dioxyweinsäure führte Kekulé die Weinsäure zunächst in die sogenannte Nitroweinsäure über. Diese Verbindung, in Wahrheit ein Nitrat der Weinsäure:



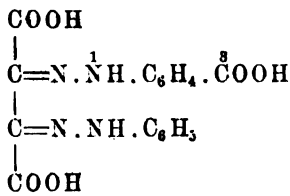
wird durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Weinsäure erhalten. Zu ihrer Ueberführung in Dioxyweinsäure behandelt man sie in ätherischer Lösung mit Aethylnitrit, schüttelt nach einigen Tagen mit Wasser, und versetzt dann die wässerige Lösung mit Soda. Man erhält so das sehr schwer lösliche Natriumsalz, $C_4H_4O_8Na_2 . 2 H_2O$, welches direct zur Darstellung des Tartrazins benutzt werden kann. — Ueber die fabrikmäßige Gewinnung der Dioxyweinsäure ist bisher nichts bekannt geworden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 34294 vom 18. Juni 1885. Die obige Formel eines sauren Salzes haben Ziegler und Locher (l. c.) ohne analytische Belege angegeben.

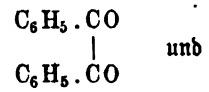
Das Tartrazin färbt die thierischen Fasern in saurem Bade schön und rein gelb; auf den Pflanzenfasern läßt es sich nicht fixiren. — In dem angeführten Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik sind noch die Condensationsproducte der Dioxyweinsäure mit den Tolyl- und Xylylhydrazinen und deren Sulfosäuren, sowie mit α- und β-Naphtylhydrazin und deren Sulfosäuren erwähnt; die ersteren sind gelbe, die letzteren gelbrothe Farbstoffe, welche aber eine technische Bedeutung nicht gewonnen haben. — Ein Condensationsproduct aus Nitroxylylhydrazinsulfosäure und Dioxyweinsäure ist von K. Oehler in Offenbach als Nitrazingelb bezeichnet worden [1]).

Von Interesse ist ferner die Darstellung einer Anzahl von Farbstoffen, welche sich mit Metallbeizen zu unlöslichen Lacken vereinigen und demgemäß entsprechende Verwendung in der Färberei und Druckerei finden können. Sie rühren von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer u. Co. in Elberfeld her und sind von dieser Firma patentirt worden. Schon früher hatte dieselbe gefunden, daß die Verbindungen der Dioxyweinsäure mit Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazin mit Chromsalzen nach Art der Alizarinfarbstoffe aufgedruckt und auf der Textilfaser fixirt werden können [2]). Noch brauchbarere Farbstoffe für den Beizdruck mit Chromsalzen werden erhalten, wenn man Dioxyweinsäure mit den Hydrazinverbindungen aromatischer Amidosäuren combinirt, z. B. mit denen der m-Amidobenzoësäure, der m- und der p-Amidosalicylsäure [3]). Man kann auch gemischte Hydrazonfarbstoffe darstellen, indem man Dioxyweinsäure mit einem Molekül der Hydrazincarbonsäure und einem Molekül eines einfachen Hydrazins verbindet, z. B.:



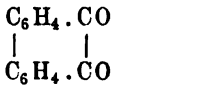
Die letzteren sollen sogar noch bessere Resultate geben als die Verbindungen mit zwei Molekülen Hydrazincarbonsäure. Sie sind in Wasser schwer löslich und erzeugen durch Färben und Druck gelbe Töne.

Man hat auch versucht, neben der Dioxyweinsäure andere organische Verbindungen, welche die Gruppe —CO.CO— enthalten, durch Condensation mit Hydrazinen in Farbstoffe überzuführen. So liefern in der That die beiden Diketone



Benzil

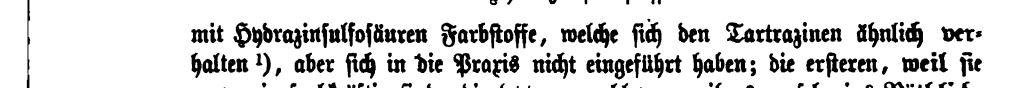
und



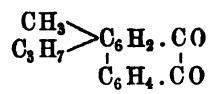
Phenanthrenchinon

[1]) Mittheilg. des technol. Gewerbemus. Wien, S. 223 (1891). — [2]) D. R.-P. Nr. 54 314 vom 10. Januar 1890. — [3]) D. R.-P. Nr. 58 069 vom 17. November 1889; Nr. 59 217 vom 7. Januar 1890.

mit Hydrazinsulfosäuren Farbstoffe, welche sich den Tartrazinen ähnlich verhalten [1]), aber sich in die Praxis nicht eingeführt haben; die ersteren, weil sie zu wenig farbkräftig sind, die letzteren wohl wegen ihres zu sehr ins Röthliche ziehenden Farbentones. Sie sind aber für die Theorie der Färbeerscheinungen und ihrer Beziehungen zur chemischen Constitution nicht ohne Interesse [2]). Die beiden Farbstoffe

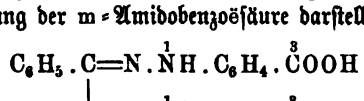


unterscheiden sich in ihrer Constitution wesentlich durch die dem Phenanthrenchinon zukommende Diphenylbindung, welche gegenüber dem Benzil eine dichtere Atomlagerung in sich schließt, und zugleich eine größere Tiefe des betreffenden Farbstoffes zur Folge hat: der Benzilkörper färbt die Wolle schwach, aber rein gelb; das Phenanthrenchinonderivat ertheilt ihr eine kräftige rothgelbe Färbung. — Noch röther sind die mittelst des Retenchinons



durch Vereinigung mit Hydrazinsulfosäuren zu erhaltenden Farbstoffe [3]); auch sie haben eine Verwendung in der Färberei nicht gefunden.

Läßt man, statt der Hydrazinsulfosäuren, die Carbonsäure der aromatischen Hydrazine auf Benzil einwirken, so erhält man Farbstoffe, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, mit Metalloxyden kräftig gefärbte, unlösliche Niederschläge — „Lacke" — zu bilden, wodurch sie zur Erzeugung besonders licht- und waschechter Färbungen in hervorragendem Grade geeignet sind [4]). Sie können sowohl zum Drucken auf Baumwolle benutzt werden, als zum Färben der Wolle, sei es in saurem Bade oder nach vorheriger Beizung mit Alaun oder Chromsalz. In der Patentbeschreibung wird besonders das mit der Hydrazinverbindung der m-Amidobenzoësäure darstellbare Product

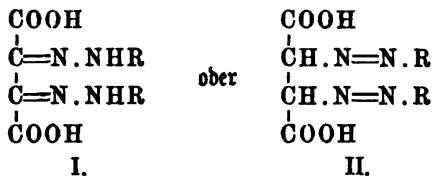


hervorgehoben.

Die Constitution der Hydrazonfarbstoffe hat zu ganz ähnlichen Erörterungen geführt, wie diejenigen, welche über die Natur der Azofarbstoffe gepflogen wurden. Man kann die Frage aufwerfen, ob sie nicht — entgegen ihrer Bildungsweise — als gemischte Azokörper der aromatischen und aliphatischen Reihe zu betrachten sind, so daß z. B. den Derivaten der Dioxyweinsäure die eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben wäre:

---

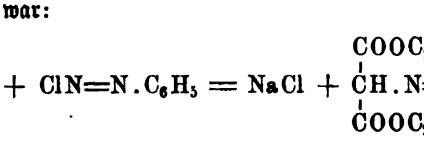
[1]) R. Meyer, D. R.-P. Nr. 45272 vom 6. März 1888; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. Nr. 40746 vom 27. Januar 1887. — [2]) R. Meyer, Jahrbuch d. Chemie 1, 444 (1891). — [3]) Actiengesellschaft für Chem. Ind. in Rheinau, D. R.-P. Nr. 46746 vom 9. März 1888. — [4]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 54777 vom 8. December 1889.



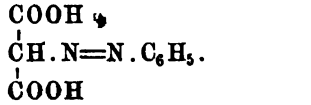
I. II.

Beide unterscheiden sich durch die Stellung zweier Wasserstoffatome und die dadurch bedingte abweichende Bindung zwischen den Kohlenstoff- und den Stickstoffatomen. In Rücksicht auf die leichte Beweglichkeit solcher Wasserstoffatome erscheint es durchaus nicht undenkbar, daß bei der Bildung der Tartrazine eine Verschiebung derselben eintreten könnte, welche dann, statt zu einem Hydrazon, zu dem isomeren Azokörper führen würde.

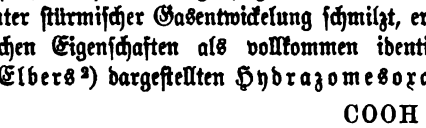
Die Aufwerfung dieser Frage erschien um so berechtigter, als durch Einwirkung von Diazokörpern auf Verbindungen der Fettreihe Condensationsproducte erhalten wurden, welche sich als identisch mit gewissen Hydrazinderivaten erwiesen — ganz entsprechend der im vorigen Abschnitt erörterten Identität des α-Naphtochinonhydrazons mit dem Benzolazo-α-Naphtol. So stellte Richard Meyer[1]) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummalonsäureester und Verseifung des Condensationsproductes eine Verbindung dar, welche nach dieser Bildungsweise als Benzolazomalonsäure anzusehen war:



und weiter:



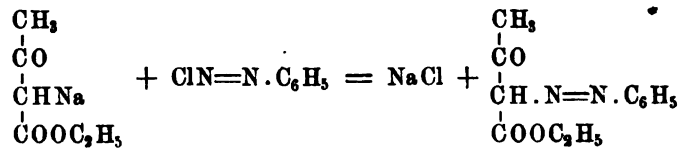
Dieser Körper, welcher in langen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 163 bis 164° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt, erwies sich in seinen sehr charakteristischen Eigenschaften als vollkommen identisch mit der von E. Fischer und Elbers[2]) dargestellten Hydrazomesoxalsäure:



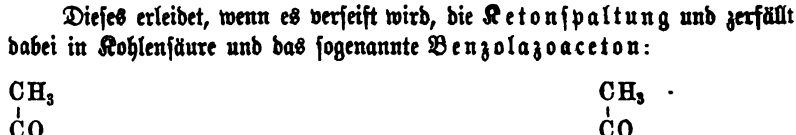
Japp und Klingemann[3]) haben dann eine Reihe ähnlicher Fälle constatirt; in einem derselben gelang es ihnen auch, die Frage nach der Constitution dieser Körper zu entscheiden. Läßt man Diazobenzolchlorid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters einwirken, so bildet sich

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 118 (1888); 24, 1241 (1891). — [2]) Liebig's Annalen der Chemie 227, 355. — [3]) Ibid. 247, 190.

ein zunächst als Benzolazoacetessigester zu bezeichnendes Condensationsproduct [1]):

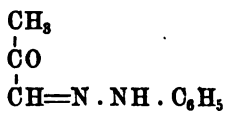


Dieses erleidet, wenn es verseift wird, die Ketonspaltung und zerfällt dabei in Kohlensäure und das sogenannte Benzolazoaceton:



I.

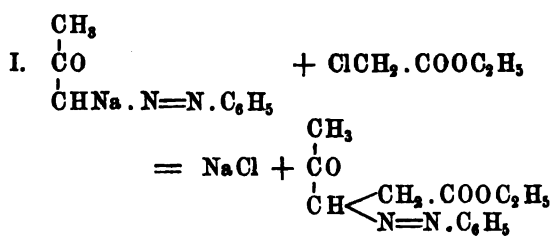
Japp und Klingemann haben nun gezeigt, daß diesem Körper in Wahrheit nicht diejenige Formel zukommt, welche man ihm nach der obigen Bildungsweise zuschreiben müßte, sondern daß er vielmehr als das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds zu betrachten ist:



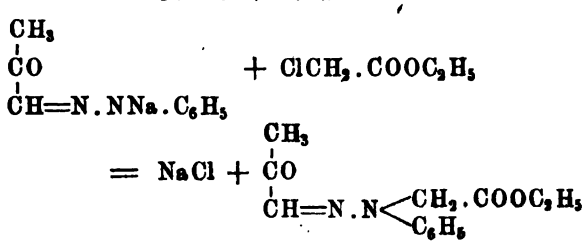
II.

Sie bewiesen dies durch Einführung eines organischen Radicals und Spaltung des entstehenden Derivates mittelst nascirenden Wasserstoffs. Ein der Formel I entsprechender Körper mußte hierbei Anilin geben, während eine von II derivirende Verbindung als Spaltungsproduct ein am Stickstoff substituirtes Anilin liefern muß.

Die Untersuchung wurde mittelst des Aethylesters der Chloressigsäure geführt, welcher auf die Natriumverbindung des Benzolazoacetons im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen einwirkt:



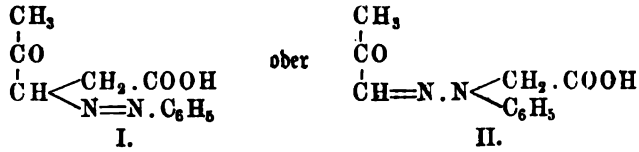
[1]) B. v. Richter und Münzer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 1926 (1884).



II. $CH_3.CO.CH{=}N.NNa.C_6H_5 + ClCH_2.COOC_2H_5$

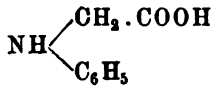
$= NaCl + CH_3.CO.CH{=}N.N\langle^{CH_2.COOC_2H_5}_{C_6H_5}$

Bei der Verseifung entsteht dann die Säure



$CH_3.CO.CH\langle^{CH_2.COOH}_{N{=}N.C_6H_5}$ I. oder $CH_3.CO.CH{=}N.N\langle^{CH_2.COOH}_{C_6H_5}$ II.

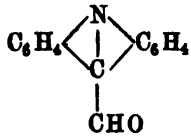
und diese gab bei der Reduction kein Anilin, sondern Anilidoessigsäure,



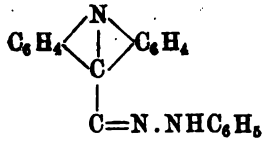
$NH\langle^{CH_2.COOH}_{C_6H_5}$

Hiermit aber war bewiesen, daß das „Benzolazoaceton", entgegen seiner Entstehung, das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds ist, und daß bei seiner Bildung unzweifelhaft eine Atomverschiebung im Spiele ist.

Man konnte hiernach geneigt sein, alle auf entsprechende Art entstehenden, früher als gemischte Azokörper angesehenen Verbindungen für Hydrazone zu erklären. Aber bald nach der Veröffentlichung der vorstehenden Thatsachen stellte A. Bernthsen[1]) aus Akridylaldehyd



mittelst Phenylhydrazin eine Verbindung dar, welcher nach ihrer Bildungsweise die Formel



zu ertheilen ist. Dieselbe erinnert aber in ihren überaus charakteristischen Eigenschaften so sehr an das Amidoazobenzol, daß Bernthsen glaubt, sie mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Azoverbindung betrachten zu müssen:

---

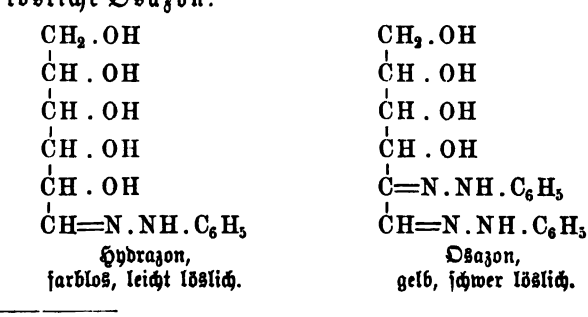
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 743 (1888).

Hydrazonfarbstoffe.

Die von Emil Fischer entdeckte Umsetzung der aromatischen Hydrazine mit solchen organischen Verbindungen, welche die Aldehyd- oder Ketongruppe —COH bezw. >CO enthalten, ist im Laufe der Jahre zu einem wichtigen Hülfsmittel der Constitutionsbestimmung geworden; sie hat vor Allem in der Hand ihres Entdeckers die der theoretischen Forschung so schwer zugängliche Zuckergruppe erschlossen. Auch die Farbenchemie hat durch diese fruchtbare Reaction eine werthvolle Bereicherung erfahren.

Schon die Arbeiten E. Fischer's hatten zu der Erfahrung geführt, daß die Verbindungen des Phenylhydrazins mit ungefärbten Körpern unter Umständen ausgesprochene Färbungen zeigen. So bildet das sogenannte Phenylglucosazon, welches durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Traubenzucker erhalten wird, und zum Nachweis desselben dienen kann, eine aus feinen Krystallnadeln bestehende Verbindung von intensiv gelber Farbe[1]).

Die Untersuchungen von E. Fischer haben aber ferner ergeben, daß die Einwirkung des Phenylhydrazins auf diese Körper in zwei Phasen vor sich geht; in der Kälte vereinigt sich ein Molekül Traubenzucker mit einem Molekül Phenylhydrazin zu einem farblosen, in Wasser leicht löslichen Hydrazon; bei der Temperatur des Wasserbades dagegen nimmt ein Molekül des Zuckers zwei Moleküle Phenylhydrazin auf, und es entsteht das gelbgefärbte, schwer lösliche Osazon:



Hydrazon, farblos, leicht löslich. Osazon, gelb, schwer löslich.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 579 (1884).

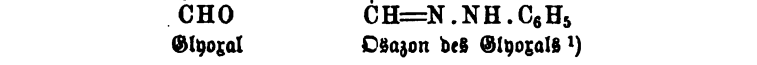
Die Bildung der letzteren Verbindung erfolgt unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff, bezw. vorheriger Bildung einer CO-Gruppe aus einer CH.OH-Gruppe.

Von wesentlichem Interesse für unsern Gegenstand ist die Thatsache, daß die durch Fixirung von 1 Mol. Phenylhydrazin gebildeten Hydrazone farblos sind, die aus der Umsetzung mit 2 Mol. Hydrazin hervorgehenden Osazone dagegen ausgesprochene Färbung zeigen. Diese Erfahrung hat sich auch in anderen Fällen bestätigt. Die Hydrazone der einfachen Aldehyde, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd:

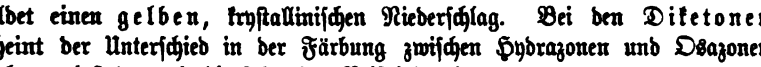
sind farblos; das Osazon des Glyoxals aber:

Glyoxal — Osazon des Glyoxals [1])

bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Bei den Diketonen scheint der Unterschied in der Färbung zwischen Hydrazonen und Osazonen nicht zu bestehen, wie die folgenden Beispiele zeigen:



Diacetyl — Hydrazon [2]), gelbe Tafeln — Osazon [2]), gelbes Krystallpulver



Benzil — Hydrazon [3]), gelbe Spieße — Osazon [4]), schwach gefärbte Nadeln.

Die bisher genannten Hydrazinverbindungen, auch die gefärbten, zeigen nicht die Eigenschaften von Farbstoffen im Sinne der Textilindustrie. Aber ihre Kenntniß hat der technischen Erfindung die Richtung gewiesen. Im Jahre 1885 wurde der erste Hydrazonfarbstoff von J. H. Ziegler entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen Tartrazin in die Technik eingeführt. Die Darstellung dieses Farbstoffes knüpft an einen Körper an, welcher erst einige Jahre vorher entdeckt, sogleich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog, nicht auf technischem, umsomehr aber auf theoretischem Gebiete. Es ist dies die zuerst von Gruber [5]) durch

[1]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 575 (1884); Pickel, Liebig's Annalen der Chemie 232, 231. — [2]) v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3164 (1887); Jopp und Klingemann, Liebig's Annalen der Chemie 247, 218, 222. — [3]) Bülow, Liebig's Annalen der Chemie 236, 197. — [4]) Pickel, ibid. 232, 230. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 514 (1879).

Formazylverbindungen geführt haben. Der einfachste Vertreter derselben ist der Formazylwasserstoff:

$$CH\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ N{-}NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Die Formel kennzeichnet ihn als eine gemischte Azo- und Hydrazoverbindung: wie denn auch das allen diesen Körpern gemeinsame Radical Formazyl

$$-C\begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ N{-}NH.C_6H_5 \end{cases}$$

den Azo- und Hydrazobenzolrest neben einander enthält.

Die Formazylverbindungen sind alle mehr oder weniger gefärbt; beispielsweise bildet der Formazylwasserstoff rothe Nädelchen mit violettem Schiller. Es ist hier nicht der Ort, auf diese interessanten Körper näher einzugehen; als Beispiel ihrer Bildungsweise seien nur die folgenden Reactionen angeführt, welche zeigen, wie die Diazokörper auch hier je nach den Umständen verschieden wirken können:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3.CO.CH_2.COOR} + C_6H_5.N{=}N.OH$$
$$= H_2O + CH_3.CO.\underset{\underset{N.NH.C_6H_5}{\|}}{C}.COOR$$

Benzolazoacetessigester

$$CH_3.CO\,\vdots\,CH_2.COOR + 2\,C_6H_5.N{=}N.OH = CH_3.COOH + H_2O$$

Acetessigester

$$+ \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix}\Big\rangle C.COOR$$

Formazylcarbonester

$$CH_3.CO.CH_2\,\vdots\,COOH + C_6H_5.N{=}N.OH = CO_2 + H_2O$$

Acetessigsäure

$$+ CH_3.CO.CH = N.NH.C_6H_5$$

Brenztraubenaldehydrazon

$$CH_3.CO.CH_2\,\vdots\,COOH + 2\,C_6H_5.N{=}N.OH = CO_2 + 2\,H_2O$$

Acetessigsäure

$$+ \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix}\Big\rangle CCO.CH_3$$

Formazylmethylketon

$$CH_3.CO\,\vdots\,CH_2\,\vdots\,COOH + 3\,C_6H_5.N{=}N.OH = CO_2 + CH_3.COOH$$

Acetessigsäure

$$+ 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix}\Big\rangle C.N{=}N.C_6H_5$$

Formazylazobenzol.

Bei diesen Umsetzungen wird, wie die Gleichungen zeigen, leicht Kohlensäure oder Essigsäure abgespalten, erstere aber nur aus der freien Ketonsäure, während der Ester der Abtrennung von Carboxyl nicht unterliegt.

Auch die Constitution der Tartrazine kann hiernach noch nicht als sicher festgestellt gelten. v. Pechmann[1]) hat kürzlich eine von Bülow[2]) aufgefundene Reaction zur Beurtheilung der Frage herangezogen, welche darin besteht, daß Hydrazide, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen eines Oxydationsmittels, wie Kaliumdichromat oder Eisenchlorid versetzt, eine stark roth- bis blauviolette Färbung geben. v. Pechmann hat darauf hingewiesen, daß nach den bisherigen Erfahrungen nur die wahren Hydrazone diese Reaction zeigen, während sie bei den gemischten Azokörpern ausbleibt. Die Tartrazine verhalten sich nun, wie v. Pechmann angiebt, negativ, und wären demnach nicht als Osazone, sondern als Azokörper anzufassen. Es ist dazu aber zu bemerken, daß das als Farbstoff verwandte Condensationsproduct der Phenylhydrazinsulfosäure die Bülow'sche Reaction allerdings nicht giebt, daß sie aber an der nicht sulfurirten Verbindung zu beobachten ist[3]), und also gerade für die Osazonnatur der Tartrazine sprechen würde. — Uebrigens ist schon lange für das Anilin eine ganz ähnliche Reaction bekannt[4]), welches in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzt, nach einiger Zeit eine dunkelblaue Färbung giebt; wollte man derartige Reactionen zu Constitutionsbestimmungen heranziehen, so bedürfte es daher wohl erst eines eingehenderen Studiums.

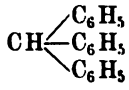
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 3384 (1890). — [2]) Liebig's Annalen der Chemie 236, 195 (1886). — [3]) R. Meyer, Jahrb. d. Chemie 1, 443 (1891). — [4]) Beißenhirz, Liebig's Annalen der Chemie 87, 376 (1853).

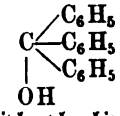
Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Arbeitsfeld, auf welchem zuerst die Darstellung künstlicher Farbstoffe zu industrieller Blüthe gelangte, bot zur Zeit als in diesem Werke über seinen Zustand berichtet wurde, den Anblick eines wohlbestellten Ackers: die Arbeiten waren in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht zu einem gewissen Abschlusse gekommen. Zwar war es nach Jahrzehnte langen Bemühungen nicht gelungen, den Fuchsinprozeß — sei es, daß man nach dem alten Arsensäure- oder dem neueren Nitrobenzolverfahren arbeitete — zu einer der Theorie auch nur annähernd entsprechenden Ausbeute zu vervollkommnen. Aber die synthetischen Methoden, welche auf der Condensation von Benzaldehyd mit tertiären aromatischen Basen beruhen, hatten auf um so glatterem Wege zur Darstellung ausgezeichneter grüner Farbstoffe geführt, und die Erzeugung der blauen und violetten Farbderivate des Rosanilins hatte sich zu einer wohlbegründeten, im Ganzen ziemlich stationär gewordenen Großindustrie entwickelt. — Die Bedeutung der sauerstoffhaltigen Analogen des Rosanilins — Aurin, Rosolsäure 2c. — ging freilich immer mehr zurück, ohne Zweifel wegen ihrer ungenügenden Echtheit; dafür aber boten die Substitutionsproducte des Fluoresceïns durch die, besonders auf der Seidenfaser hervortretende Zartheit ihrer Farbentöne, reichlichen Ersatz.

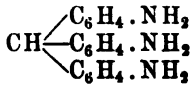
In wissenschaftlicher Hinsicht hatten, nach den grundlegenden Untersuchungen A. W. Hofmann's, vor allem die Arbeiten E. und O. Fischer's über die Körper der Rosanilingruppe, diejenigen Adolf Baeyer's über die Phtaleïne Klarheit gebracht. Alle diese, in Eigenschaften und Zusammensetzung so verschiedenen Körper waren auf das Triphenylmethan, bezw. Triphenylcarbinol als Muttersubstanz zurückgeführt worden, z. B.:



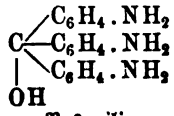
Triphenylmethan



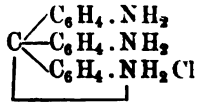
Triphenylcarbinol



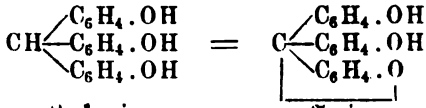
p-Leukanilin



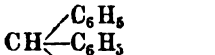
p-Rosanilin



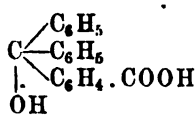
p-Fuchsin



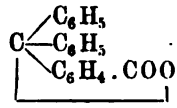
Leukaurin — Aurin



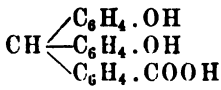
Triphenylmethancarbonsäure



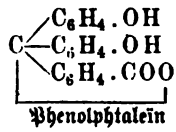
Triphenylcarbinolcarbonsäure (hypothetisch)



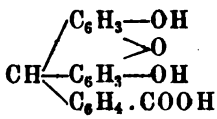
Diphenylphtalid



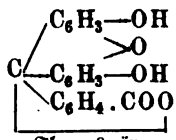
Phenolphtalin



Phenolphtaleïn

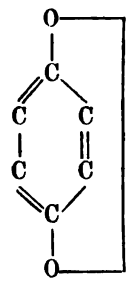


Fluorescin

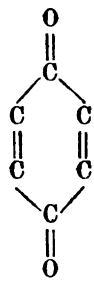


Fluoresceïn.

Für die Triphenylmethanderivate im engeren Sinne, also die Körper der **Rosanilin-** und **Auringruppe**, wird in neuerer Zeit vielfach eine etwas abweichende Formulirung angewendet. Diese Körper lassen sich als p-Verbindungen vom **Chinon** ableiten. Je nachdem man aber dem letzteren die ältere **Superoxyd-** oder die neuere **Diketonformel** ertheilt:



Superoxydformel



Diketonformel

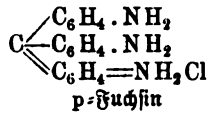
kann man auch die gefärbten Triphenylmethanderivate in zweierlei Art schreiben. Die oben angegebenen Symbole entsprechen der Superoxydformel, welche sich kürzer so gestaltet:

$$\underbrace{O-C_6H_4-O}$$

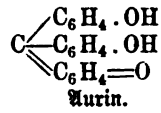
Der Diketonformel des Chinons,

$$O=C_6H_4=O$$

entspricht dagegen die folgende Schreibweise:

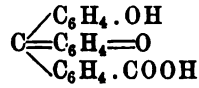


p-Fuchsin



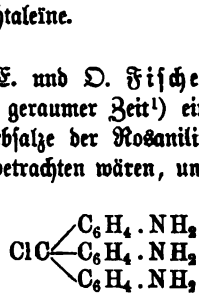
Aurin.

Man erkennt sogleich die Verwandtschaft dieser Formeln mit den oben discutirten Constitutionsformeln für die Azofarbstoffe. — Auf dem Phtaleïngebiete ist kürzlich von A. Bernthsen auf Grund experimenteller Ergebnisse, über welche weiter unten berichtet ist, eine ähnliche Auffassung geltend gemacht worden; nach derselben wäre z. B. das Phenolphtaleïn — wenigstens in den Salzen — zu formuliren:



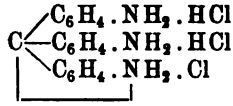
Siehe darüber unter Phtaleïne.

Gegenüber den von E. und O. Fischer entwickelten Ansichten hat A. Rosenstiehl schon vor geraumer Zeit[1]) eine abweichende Meinung vertreten, nach welcher die Farbsalze der Rosanilinbasen als Salzsäureester der entsprechenden Carbinole zu betrachten wären, und dem p-Fuchsin die folgende Formel zukäme:



A. W. Hofmann[2]) hat gelegentlich diese Formulirung auf das krystallisirte Methylviolett übertragen, ohne sie aber näher zu begründen oder zu discutiren, und B. v. Richter[3]) vertrat dieselbe Auffassung in Folge seiner Untersuchungen über „chromogene Carbine."

Kürzlich ist nun die Frage von Neuem Gegenstand der Discussion gewesen. Zunächst suchte A. Rosenstiehl seine früher ausgesprochene Ansicht durch neue Gründe zu stützen[4]). Nach den Untersuchungen A. W. Hofmann's ist das Rosanilin eine dreisäurige Base, welche nach einander 1, 2 und 3 Aequivalente Säure binden kann. Im Sinne der E. und O. Fischer'schen Auffassung ist das Trichlorhydrat zu formuliren:



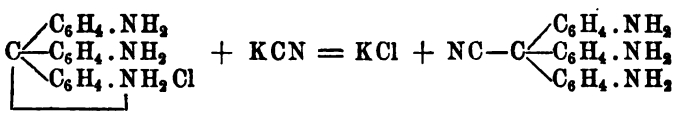
Rosenstiehl bemerkt nun, daß das Salz in Wirklichkeit mehr als 3 HCl enthält, es ist jedoch wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht scharf zu analysiren. Dagegen weist er darauf hin, daß H. Brunner und R. Brandenburg[5]) durch Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin das Bromhydrat einer Methylviolettbase erhalten haben, welchem sie nach der Ana-

[1]) Bull. soc. Chim. [3] 33, 342; Chem. Centralbl. 1880, S. 309. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 770 (1885). — [3]) Ibid. 21, 2477 (1888). — [4]) Compt. rend. 116, 194. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10, 1846 (1877).

lyse die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . 4HBr$ ertheilten. Diese Beobachtung kann aber für die in Frage stehende Erörterung nicht in Betracht kommen, da Brunner und Brandenburg selbst später[1]) gefunden haben, daß das eine der vier Bromatome substituirend in die Base selbst eingetreten ist; die fragliche Verbindung ist demnach nicht ein Tetra-, sondern ein Tribromhydrat; überdies verläuft die Reaction, bei welcher Naphtalin als Nebenproduct auftritt, keineswegs glatt, und die Constitution der aus Dimethylanilin und Brom entstehenden Farbbase ist durchaus nicht experimentell festgestellt. — Dagegen hat Rosenstiehl weiter auf trockenem Wege aus p-Rosanilin und Hexamethylrosanilin Salze mit 4 Mol., und aus der Malachitgrünbase solche mit 3 Mol. Halogenwasserstoff erhalten, worin er eine Stütze seiner Auffassung von der Constitution dieser Verbindungen erblickt. — E. Fischer und W. L. Jennings[2]) weisen dem gegenüber darauf hin, daß das Fuchsin — in Folge der Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und einem Stickstoffatom — den Charakter einer ungesättigten Verbindung besitzt, wie die Anlagerung von Wasserstoff oder Blausäure, unter Bildung von Leukanilin bezw. Hydrocyanrosanilin (s. u.) beweist. Solche Verbindungen können aber Halogenwasserstoff noch in anderer Weise als durch Vermittelung basischer Gruppen aufnehmen.

Die Ansichten Rosenstiehl's sind denn auch von verschiedenen Seiten, unter Herbeischaffung neuen experimentellen Materials, lebhaft bekämpft worden. A. Miolati[3]) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit des salzsauren p-Rosanilins. Da dasselbe nach E. und O. Fischer ein Salz, nach Rosenstiehl aber ein Haloidester ist, so mußte es im ersten Falle in wässeriger Lösung elektrolytisch dissociirt sein, also den Strom leiten; im anderen Falle nicht. Der Versuch hat unzweideutig für die Salznatur entschieden: das p-Rosanilin ist eine starke Base. — Weiter wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß nur das einsäurige Salz des Rosanilins in wässeriger Lösung beständig ist, während schon das zweisäurige fast vollkommen hydrolytisch gespalten wird[4]).

E. Fischer und W. L. Jennings[5]) haben ferner darauf hingewiesen, daß das durch Anlagerung von Blausäure an p-Fuchsin gebildete Hydrocyan-p-Rosanilin[6]):



bei Annahme der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel ein genaues Analogon des p-Fuchsins wäre. Hiermit stehe aber seine Farblosigkeit gegenüber dem hervorragenden Farbstoffcharakter des p-Fuchsins, sowie seine sonstigen Eigenschaften im Widerspruch. Dieser Einwurf ermangelte nur dadurch an Nachdruck, daß es früher nicht gelungen war, die Constitution des Hydrocyan-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 697 (1878). — [2]) Ibid. 26, 2221 (1893). — [3]) Ibid. S. 1788. — [4]) Ueber spectrophotometrische Untersuchung der Rosanilinsalze berichtete A. Weigle, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 227 und Lothar Meyer, ibid. S. 426. — [5]) l. c. — [6]) Liebig's Ann. 194, 274 (1878); dieses Werk S. 298, 678.

p-Rosanilins sicher festzustellen. Dies wurde nun jetzt ermöglicht, indem die drei Amidgruppen durch die Sandmeyer-Gattermann'sche Abänderung der Grieß'schen Reaction eliminirt, und dadurch aus der Hydrocyanverbindung Triphenylacetonitril

$$NC.C{\equiv}(C_6H_5)_3$$

gewonnen wurde. — Auch die Ueberführung des p-Rosanilins in Triphenylcarbinol, $HO.C{\equiv}(C_6H_5)_3$, welche früher vergeblich versucht worden war, konnte auf die gleiche Weise bewerkstelligt werden.

Die Fuchsindebatte dürfte hiernach wohl geschlossen sein, und solche Argumente, wie sie schließlich von Prud'homme und Rabaut[1]) zu Gunsten der Esterformel geltend gemacht wurden, können an ihrem Ergebnisse nichts mehr ändern.

Eine technische Fortentwickelung auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe glaubte man von der Ausarbeitung und Anwendung einer Reihe synthetischer Methoden erwarten zu dürfen, welche vom p-Nitrobenzaldehyd zum p-Rosanilin führen. Die ihnen zu Grunde liegenden, von Otto Fischer aufgefundenen Reactionen knüpften an die in diesem Werke bereits geschilderten Condensationserscheinungen zwischen Benzaldehyd und aromatischen Aminen an (s. S. 691 ff; 704). Sie erweckten umsomehr das Interesse der Farbentechniker, als sie mit den Methoden zur Darstellung des künstlichen Indigos in Zusammenhang gebracht wurden (s. d. Werk S. 1053). Indessen stieß man bei der praktischen Ausführung auf große Schwierigkeiten, welche auch nach langjährigen Bemühungen nicht überwunden wurden, und erst in neuester Zeit scheint sich die Hoffnung auf eine Lösung derselben zu zeigen.

Erfolgreicher für die Farbentechnik erwies sich gleich bei ihrer Entdeckung im Jahre 1883 die Anwendung einer Reaction, welche zur Synthese ausgezeichneter Farbstoffe mit Hülfe des Kohlenoxychlorids führte. Vor allem ist als Product derselben das sogenannte Krystallviolett zu nennen, ein hexamethylirtes p-Rosanilin, welches den einen Hauptbestandtheil des Methylvioletts in reinem Zustande darstellt. Ein anderer, mittelst Kohlenoxychlorid erzeugter gelber Farbstoff ist das Auramin, welches aber nicht vom Triphenylmethan sich ableitet, sondern als ein Derivat des Diphenylmethans erscheint.

Eine Entdeckung von großer praktischer Bedeutung brachte das Jahr 1887, und zwar auf dem Gebiete der Phtaleïne. Wie mit Resorcin, reagirt das Phtalsäureanhydrid in charakteristischer Weise auch mit m-Amidophenolen, und führt so zu den stickstoffhaltigen, basischen Analogen des Fluoresceïns. Besonders die am Stickstoff alkylirten Verbindungen dieser Reihe sind durch hervorragende Farbeigenschaften ausgezeichnet, und haben sich unter dem Namen Rhodamine schnell Eingang verschafft.

Auch in der Reihe der Diamidotriphenylmethane sind einige bemerkenswerthe und erfolgreiche Neuerungen zu verzeichnen, insbesondere die

---

[1]) Compt. rend. 117, 40.

seit 1888 unter dem Namen Patentblau eingeführten Farbstoffe. Sie werden durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären Aminen und nachherigen Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl erhalten.

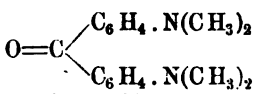
Endlich ist als eine Errungenschaft der neuesten Zeit die Einführung des Formaldehyds in die Farbentechnik zu nennen. Dieser von A. W. Hofmann 1867 entdeckte Körper ist für praktische Anwendungen zugänglich geworden, seitdem seine Darstellungsweise durch O. Löw, Tollens u. A. wesentlich verbessert worden ist. Er läßt sich gleichfalls mit aromatischen Aminen condensiren, und so zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanderivaten verwenden. Insbesondere ist er zu einer Synthese des p-Fuchsins benutzt worden, welche glatt zu verlaufen, und den Anforderungen eines technischen Processes durchaus zu entsprechen scheint. Ferner wurde mittelst des Formaldehyds eine neue Klasse von Farbstoffen, die sogenannten Pyronine dargestellt, über welche unten berichtet wird.

Nachdem so die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe kurz angedeutet sind, sollen dieselben im Folgenden, ohne allzusehr auf Einzelnheiten einzugehen, etwas näher besprochen werden.

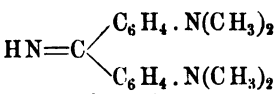
Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin. Dieser werthvolle gelbe, basische Farbstoff wurde im Jahre 1883 durch A. Kern und H. Caro entdeckt, und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in die Technik eingeführt[1]). Er wird erhalten durch Erhitzen des von Michler 1876 entdeckten Tetramethyldiamidobenzophenons mit Salmiak und Chlorzink auf 150 bis 160°.

Die freie Auraminbase, welche farblos ist, geht, entsprechend dieser Bildungsweise, aus dem ursprünglichen Keton durch Austausch des CO-Sauerstoffs gegen die Imidgruppe hervor:

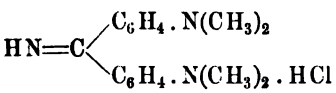


Michler'sches Keton



Auraminbase.

Die Salze des Auramins formulirte man bis vor kurzem beispielsweise

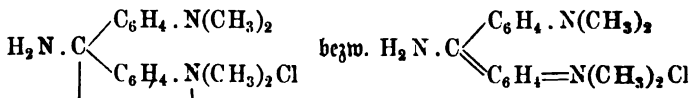


Eine neuere Untersuchung von A. Stock[2]) führte indessen zu dem Ergebnisse, daß die gefärbten Salze eine von der farblosen Base ab-

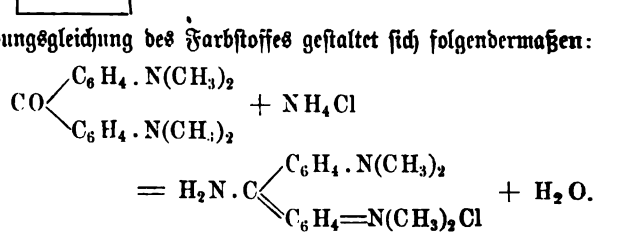
---

[1]) D. R.-P. Nr. 29060 v. 11. März 1884. — [2]) S. weiter unten.

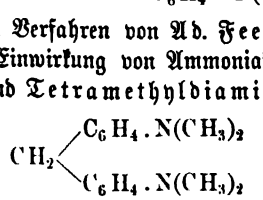
weichende Constitution besitzen, welche in besserer Uebereinstimmung mit den jetzigen Anschauungen von der Natur der gefärbten Körper ist als die frühere Formulirung. Das salzsaure Auramin wird hiernach



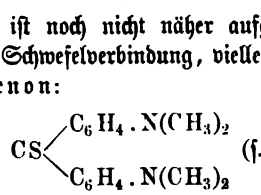
und die Bildungsgleichung des Farbstoffes gestaltet sich folgendermaßen:



Nach einem neueren Verfahren von Ad. Feer[1]) kann Auramin auch dargestellt werden durch Einwirkung von Ammoniakgas auf ein schmelzendes Gemenge von Schwefel und Tetramethyldiamidodiphenylmethan:

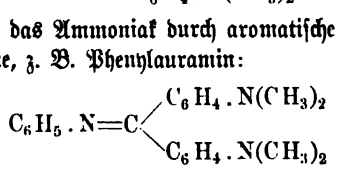


bei 180°. Der Prozeß ist noch nicht näher aufgeklärt; jedenfalls bildet sich dabei eine intermediäre Schwefelverbindung, vielleicht das Tetramethyldiamidothiobenzophenon:



(s. u.)

Ersetzt man das Ammoniak durch aromatische Amine, so erhält man substituirte Auramine, z. B. Phenylauramin:



(s. u.)

Ueber die Darstellung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans siehe unter „Pyronine".

Das Chlorhydrat des Auramins, welches das Handelsproduct bildet, stellt ein schwefelgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar; es färbt die thierische Faser direct, die Baumwolle nach dem Behandeln mit Tannin und Brechweinstein rein gelb. Als einer der wenigen basischen gelben Farbstoffe ist es besonders für die Baumwollfärberei von großer praktischer Wichtigkeit.

Die erste nähere Untersuchung der Base und ihrer Salze verdanken wir C. Graebe[2]) und W. Fehrmann[3]). Ihren Angaben mögen hier noch die folgenden Daten entnommen werden. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}N_3 . HCl + H_2O$

[1]) D. R.-P. Nr. 53614 v. 8. Aug. 1889. — [2]) Mon. scient. 600 (1887); Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3260 (1887). — [3]) Ibid. 2844.

kann durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus warmem Wasser in gelben Blättchen erhalten werden; es wird aber sehr leicht, unter Rückbildung des Ketons, zersetzt:

$$H_2N.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases} + H_2O$$
$$= CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + NH_4Cl.$$

Die freie Base wird durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Ammoniak als farbloser Niederschlag erhalten; auch sie zerfällt leicht in Ammoniak und das Keton. Durch Natriumamalgam wird die alkoholische Lösung der Auraminbase oder des Chlorhydrates zu Leukauramin

$$NH_2.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

reducirt. Graebe hat die bemerkenswerthe Thatsache beobachtet, daß sich das farblose Leukauramin in Eisessig mit tiefblauer Farbe löst. Nach A. Rosenstiehl[1]) beruht diese Erscheinung auf einer Bildung von Tetramethyldiamidobenzhydrol, welches durch die blaue Färbung seiner Lösungen charakterisirt ist:

$$H_2N.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O = HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + NH_3.$$

Schwefelwasserstoff führt das Auramin in Tetramethyldiamidothiobenzophenon

$$CS\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

über. — Durch Erhitzen von Auramin mit Anilin wird Phenylauramin gebildet:

$$NH{=}C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + H_2N.C_6H_5$$
$$= C_6H_5.N{=}C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + NH_3.$$

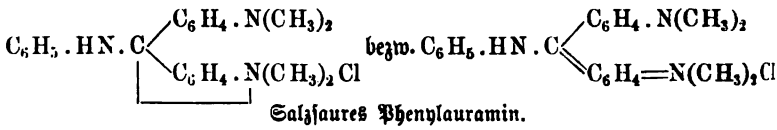
Aehnlich wirken auch andere aromatische Amine. Eine technische Bedeutung hat aber keines dieser Derivate erlangt.

Die oben erwähnte Arbeit von A. Stock[2]), welche zu der veränderten Formulirung des Auramins führte, nahm ihren Ausgang von dem Phenylauramin. Durch dieselbe wurde der Nachweis geführt, daß dieser Körper bezw. seine Salze eine Imidgruppe enthalten, insofern es gelang, Säure- und Alkoholradikale in denselben einzuführen. Mittelst Essigsäureanhydrid

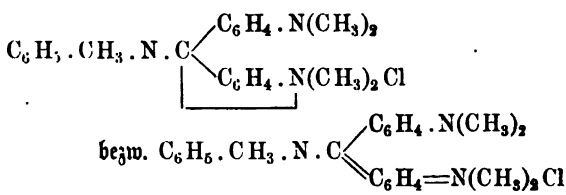
[1]) Compt. rend. **118**, 741. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **47**, 401; **48**, 601.

wurde so ein Acetylphenylauramin erhalten; ein Methylphenylauramin entsteht durch Condensation des Michler'schen Ketons mit Methylamin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder Chlorzink. Auch ein Diphenylauramin ist von Stock dargestellt worden.

Die ältere Formulirung der Auraminsalze ist mit diesen Thatsachen nicht in Einklang zu bringen, und oben wurden bereits für das Auramin selbst die Consequenzen gezogen. Die Formeln der substituirten Auramine gestalten sich dann folgendermaßen:

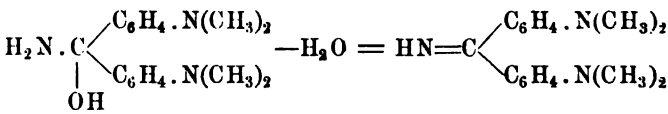


Salzsaures Phenylauramin.



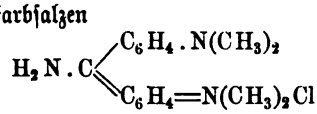
Salzsaures Methylphenylauramin.

Hiernach könnte man freilich erwarten, daß die freie Auraminbase, entsprechend dem Rosanilin, ein Carbinol sei; dem widersprechen aber die Analysen, welche eine, um die Elemente des Wassers ärmere Formel ergeben haben. Es muß daher bei der Abscheidung der Base aus den Salzen eine Wasserabspaltung angenommen werden:



Hypothet. Carbinol — Auraminbase.

Gegenüber den Farbsalzen



weist die freie Base, welche ihre ursprüngliche Formulirung behalten hat, einen Bindungswechsel auf: der chinoïde Charakter wird, ebenso wie bei anderen basischen Farbstoffen, erst durch die Salzbildung hervorgerufen.

Das für die Fabrikation des Auramins dienende Tetramethyldiamidobenzophenon wurde, wie bereits erwähnt, im Jahre 1876 von Michler entdeckt[1]). Er erhielt es im Verlaufe einer größeren Untersuchung über die Synthese aromatischer Ketone mittelst Kohlenoxychlorid, und zwar durch Einwirkung dieses Gases auf Dimethylanilin. Seine Bildung kann durch die folgende Gleichung versinnlicht werden:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 716; 1899 (1876).

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = CO\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + 2\,HCl.$$

Die Reaction verläuft aber in zwei Phasen: es reagirt zunächst 1 Mol. Kohlenoxychlorid auf 1 Mol. Dimethylanilin, wodurch das Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure gebildet wird:

$$COCl_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = CO\begin{cases} Cl \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + HCl.$$

Diese Umsetzung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur; um noch das zweite Molekül Dimethylanilin in Reaction treten zu lassen, bedarf es einer Wärmezufuhr, und man erhält:

$$CO\begin{cases} Cl \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + C_6H_5.N(CH_3)_2 = CO\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + HCl.$$

G. Schultz[1]) beschreibt demgemäß die Darstellung des Körpers wie folgt: „Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis die Gewichtszunahme des letzteren so viel beträgt, daß auf 2 Mol. Dimethylanilin 1 Mol. Phosgen kommt. Der auf diese Weise erhaltene Krystallbrei, der zum größten Theil aus dem Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure und Dimethylanilin besteht, wird hierauf längere Zeit auf dem Wasserbade in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach Beendigung der Reaction löst man das erhaltene Product in Wasser, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über und reinigt den Rückstand durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen des Filtrates mit Natronlauge."

Michler beobachtete noch die Bildung eines blauen Farbstoffes als Nebenproduct. Zudem fand er, daß die Reaction unter veränderten Umständen auch in anderm Sinne verlaufen kann: leitet man Kohlenoxychlorid in kochendes Dimethylanilin, so wird es absorbirt unter Bildung eines Diketons von der Formel:

$$(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{cases} CO.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ CO.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Das Tetramethyldiamidobenzophenon ist eine schwache zweisäurige Base, deren Chlorhydrat, $C_{17}H_{20}N_2O.2\,HCl$, schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. — Mit Säurechloriden, wie Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid, auch Kohlenoxychlorid, setzt es sich um, offenbar unter Bildung des Chlorides

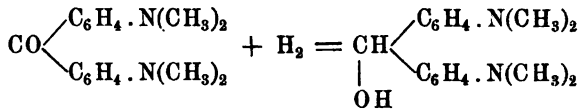
$$CCl_2\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

welches sich mit tertiären Basen unter Mitwirkung von Condensationsmitteln leicht zu Farbstoffen vereinigt (s. w. u.).

---

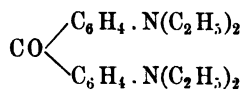
[1]) Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl., 1, 685.

Wasserstoff im stat. nasc. führt das Michler'sche Keton in Tetramethyldiamidobenzhydrol über:



Die leichte Ueberführung des Ketons in Farbstoffe der Rosanilingruppe (s. u.) läßt es als gewiß erscheinen, daß die CO-Gruppe desselben sich in p-Stellung zu den beiden Stickstoffatomen der Dimethylanilinreste befindet; und das Gleiche muß dann natürlich für die C.NH-Gruppe des Auramins gelten.

Wie mit Dimethylanilin läßt sich Kohlenoxychlorid auch mit Diäthylanilin zu dem, dem Michler'schen Keton ähnlichen Tetraäthyldiamidobenzophenon[1])



vereinigen, welches analoge Reactionsverhältnisse zeigt wie jenes, aber viel weniger genau untersucht wurde.

Das Verdienst, das Kohlenoxychlorid in die Farbentechnik eingeführt zu haben, gebührt A. Kern. Er erkannte zuerst die Eignung des Michler'schen Ketons für die Darstellung technisch wichtiger Farbstoffe und überwand die Schwierigkeiten, welche sich der Gewinnung des Kohlenoxychlorides im Großen entgegenstellten. Für den Fabrikbetrieb ist natürlich nicht daran zu denken, das Gas durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf seine Componenten zu gewinnen. Auch die Anwendung des elektrischen Lichtes dürfte, obwohl es ja eine ziemlich constante Lichtquelle von bedeutender chemischer Energie darstellt, kaum für diesen Zweck in Betracht gezogen worden sein. Aber schon seit geraumer Zeit ist eine Anzahl rein chemischer Reactionen bekannt, welche gleichfalls zur Bildung von Phosgengas führen, insbesondere zeigte es sich, daß bei Anwendung von Contactsubstanzen die Vereinigung der Componenten auch ohne Mitwirkung des Lichtes vor sich geht. So nach Schützenberger[2]) beim Ueberleiten eines Gemenges von Chlor und Kohlenoxyd über, auf 400° erhitzten Platinschwamm. — Nach Paternò[3]) vereinigen sich die Gase sehr leicht, wenn man das Gemisch derselben durch eine 40 cm lange Röhre, welche mit Stückchen Thierkohle gefüllt ist, hindurchtreten läßt. Die Vereinigung der Gase ist von einer so lebhaften Wärmeentwickelung begleitet, daß man das Glasrohr von Zeit zu Zeit mit einem feuchten Tuche kühlen muß. Paternò empfiehlt diese Darstellungsmethode sehr.

Von anderen Bildungsweisen seien hier nur erwähnt[4]): Ueberleiten eines trockenen Gemenges von Chlor und Kohlensäure über glühende Kohlen; von Kohlenoxyd über glühendes Chlorblei; eines Gemenges von Kohlenstofftetra-

---

[1]) Michler und Gradmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 1912 (1876). — [2]) Graham-Otto-Michaelis, II. 816. — [3]) Ibid. 814. — [4]) l. c.

chlorid mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure über, auf 350 bis 400° erhitzten Bimsstein:

$$CCl_4 + CO_2 = 2\,COCl_2$$
$$2\,CCl_4 + 2\,CO = 2\,COCl_2 + C_2Cl_4.$$

Ueber das Verfahren, welches in den Fabriken verwendet wird, ist bisher nichts bekannt geworden.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von Reactionen aufgefunden, welche gleichfalls zum Tetramethyldiamidobenzophenon führen, und überdies gestatten, neben demselben eine ganze Anzahl, theils symmetrisch, theils unsymmetrisch constituirter Alkylderivate von amidirten Benzophenonen darzustellen. Dieselben sind in zwei Patenten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. niedergelegt[1]). Sie bestehen darin, daß die Anilide der Benzoösäure, oder der alkylirten Amidobenzoösäuren in Chloride übergeführt und diese zunächst mit tertiären Aminen condensirt werden. Die Producte sind Farbstoffe vom Typus des Auramins, welche für sich keine praktische Bedeutung haben; sie lassen sich aber, ebenso wie das Auramin selbst, sehr leicht spalten und liefern dabei die entsprechenden alkylsubstituirten Amidoketone.

Das erste der beiden angeführten Patente enthält die Darstellung der dialkylirten Monoamidobenzophenone. Beispielsweise das Dimethylamidobenzophenon

$$CO\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

wird nach demselben auf folgende Art erhalten: Benzanilid wird durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid in sein Chlorid übergeführt:

$$C_6H_5 . CO . NH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CCl_2 . NH . C_6H_5$$

und dieses mit Dimethylanilin condensirt:

$$C_6H_5 . NH . CCl_2 . C_6H_5 + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= 2\,HCl + C_6H_5 . N{=}C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

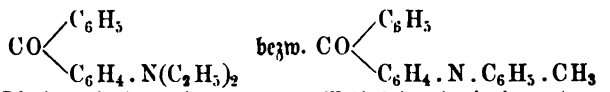
Beide Reactionen werden in einer Operation herbeigeführt, indem man eine Mischung von Benzanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct kann als ein Phenylauramin betrachtet werden, in welchem eine $N(CH_3)_2$-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt ist. — Die Ueberführung dieses Körpers in das Keton erfolgt durch Erwärmen mit verdünnter Säure unter Abspaltung von Anilin:

$$C_6H_5 . N{=}C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$
$$= C_6H_5 . NH_2 + CO\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Dimethylamidobenzophenon.

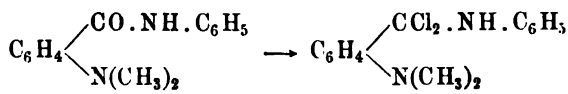
[1]) D. R.-P. Nr. 41 751 v. 10. April 1887; Nr. 44 077 v. 27. October 1887.

Ersetzt man bei dem obigen Condensationsproceß das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ bezw. Methyldiphenylamin, $C_6H_5.N.C_6H_5.CH_3$ so erhält man in analoger Weise:

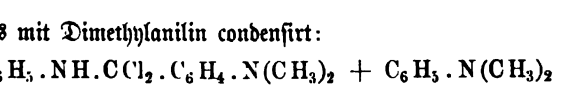


Diäthylamidobenzophenon — bezw. — Methylphenylamidobenzophenon.

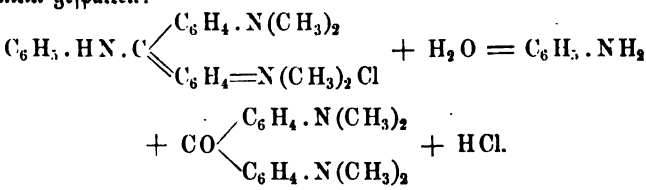
In dem zweiten Patent wird die Darstellung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone beschrieben. Beispielsweise erhält man das Tetramethyldiamidobenzophenon, indem man das Dimethylamidobenzanilid in sein Chlorid überführt:



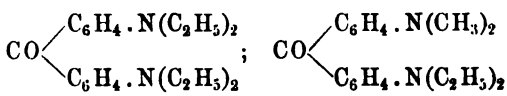
und dieses mit Dimethylanilin condensirt:



Auch hier werden beide Reactionen in eine Operation zusammengefaßt: man braucht nur die erforderlichen Mengen Dimethylamidobenzanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade zu erwärmen. — Das so erhaltene Phenylauramin wird dann durch verdünnte Säuren in das Keton und Anilin gespalten:



Bei diesen Condensationen ist noch eine größere Mannigfaltigkeit dadurch gegeben, daß man nicht nur die tertiären Basen, sondern auch die substituirten Benzanilide wechseln lassen kann, und das Patent beschreibt denn auch eine ganz beträchtliche Anzahl so zu erhaltender alkylirter Diamidoketone. Beispielsweise erhält man aus Diäthylamidobenzanilid, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ und Diäthylanilin das symmetrische Tetraäthyldiamidobenzophenon; aus Diäthylamidobenzanilid und Dimethylanilin das unsymmetrische Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon:



u. s. f.

Ein anderer Weg zur Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen nimmt seinen Ausgang von disubstituirten Dialkylamidobenzamiden, z. B. dem Dimethylamidobenzodiphenylamin:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.N(C_6H_5)_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

Auch dieser Körper kann durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid und nachherige Zerlegung des hierdurch gebildeten Condensationsproductes mittelst verdünnter Salzsäure in Tetramethyldiamidobenzophenon übergeführt werden. Als zweites Spaltungsproduct tritt in diesem Falle, statt des Anilins, Diphenylamin auf. Die Condensation erfolgt vermuthlich im Sinne der Gleichung

$$(C_6H_5)_2N.CCl_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2$$
$$= HCl + (C_6H_5)_2N.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

Diphenylauramin.

Die nachherige Zersetzung wäre dann zu formuliren:

$$(C_6H_5)_2N.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases} + H_2O$$
$$= HCl + (C_6H_5)_2NH + CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Die für die Reactionen des zweiten Patentes erforderlichen Anilide der dialkylirten Amidobenzoësäuren lassen sich auf verschiedene Weise erhalten; am einfachsten durch Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2N.C_6H_5 = HCl + C_6H_4\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\N(CH_3)_2\end{cases} + HN(C_6H_5)_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}CO.N(C_6H_5)_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

Das Chlorid der Dimethyl-p-Amidobenzoësäure stellte schon Michler[1]) dar durch Erwärmen von Dimethylanilin mit flüssigem Kohlenoxychlorid auf 50° im geschlossenen Rohr:

$$COCl_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}COCl\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

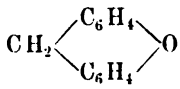
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 400 (1876).

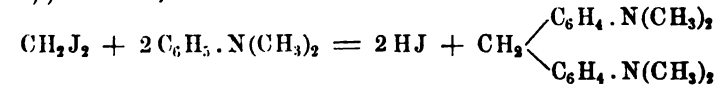
Wir sahen oben, daß es auch bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons aus Dimethylanilin und Kohlenoxychlorid als Zwischenproduct auftritt.

Pyronine.

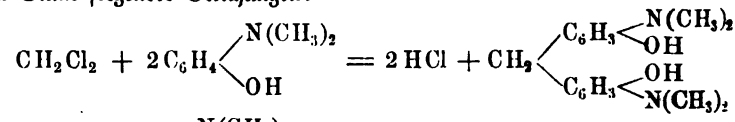
Unter diesem Namen ist seit einigen Jahren eine neue Klasse von basischen Farbstoffen aufgetreten, welche sich vom Diphenylenmethanoxyd oder Xanthen

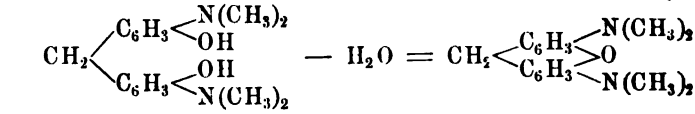


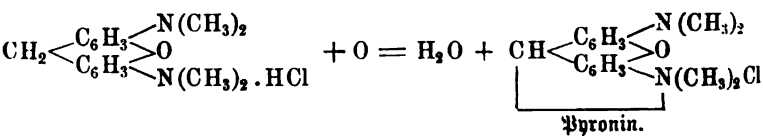
ableiten. Ihre Lösungen sind durch lebhaft rothe Farbe und gelbe Fluorescenz ausgezeichnet; die Gespinnstfasern färben sie carmoisinroth. Die Darstellung dieser Körper knüpft an die von Döbner aufgefundene Synthese des Tetramethyldiamidodiphenylmethans mittelst Methylenjodid und Dimethylanilin[1]) an:



Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld haben diese Reaction auf die alkylirten m-Amidophenole angewandt[2]). Läßt man Methylenchlorid, -bromid oder -jodid auf m-Oxydimethylanilin oder m-Oxydiäthylanilin bei Temperaturen von 130 bis 180° einwirken, so werden zunächst die Salze der tetraalkylirten Diamidodioxydiphenylmethane gebildet. Werden diese aber mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 160° erwärmt, so gehen sie, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Halogenwasserstoff, in die schön rothen, fluorescirenden Pyronine über. Die Schwefelsäure wirkt hierbei zugleich condensirend und oxydirend; ohne Zweifel erfolgt die Reaction im Sinne folgender Gleichungen:





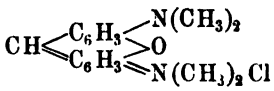


Pyronin.

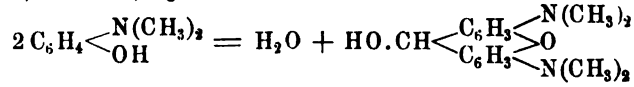
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 810 (1879). — [2]) D. R.-P. Nr. 54190 vom 11. April 1889.

Diese Körper können natürlich, entsprechend dem früher Entwickelten, auch geschrieben werden:

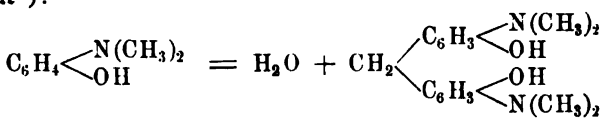


Die genannte Firma hat später bei diesen Reactionen das Methylenchlorid durch Ameisensäure ersetzt. Diese kann im status nascendi angewandt werden, indem man das betreffende alkylirte m-Amidophenol mit entwässertem Glycerin und Oxalsäure erst auf 110 bis 120°, zuletzt auf 220 bis 230° erhitzt. Dabei werden direct die Farbstoffe gebildet[1]). Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung



Es würde so zunächst das Carbinol des Farbstoffes gebildet, welches in der Schmelze vielleicht als Oxalat vorhanden ist und bei der weiteren Verarbeitung in das Farbsalz übergeht.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. stellen die für die Erzeugung der Pyronine erforderlichen Zwischenproducte mittelst des Formaldehydes dar[2]):

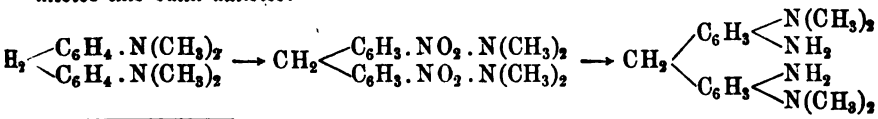


Die Ueberführung in die entsprechenden Xanthenverbindungen bewirken sie durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 100°. — Aus den so gebildeten Leukokörpern werden dann die Pyronine selbst durch Oxydation mittelst salpetriger Säure, Bleisuperoxyd, Ferricyankalium oder Eisenchlorid erhalten.

Der oben formulirte tetramethylirte Farbstoff wird von der Firma A. Leonhardt u. Co. als Pyronin G, die ganz entsprechend mittelst Diäthylanilin zu erhaltende Tetraäthylverbindung

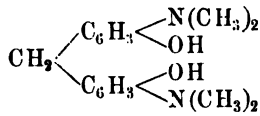
als Pyronin B in den Handel gebracht.

A. Gerber u. Co.[3]) stellen vermuthlich dieselben Farbstoffe aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan dar. Dieses wird zunächst nitrirt und dann amidirt:



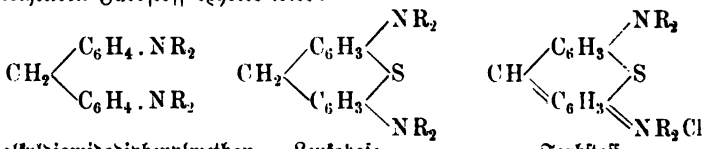
[1]) D. R.-P. Nr. 58 788 v. 2. Mai 1889. — [2]) D. R.-P. Nr. 58955 v. 27. Juni 1889; Nr. 59003 v. 27. Juni 1889. — [3]) D. R.-P. Nr. 60505 v. 7. Septbr. 1889.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird die so erhaltene Diamidoverbindung in die entsprechende Dioxyverbindung



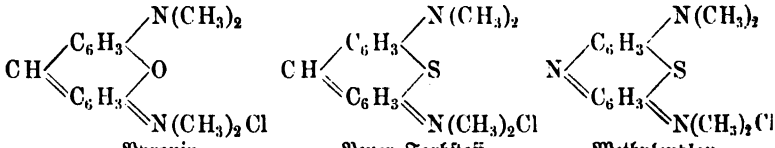
übergeführt, welche dann weiter durch Oxydation den Farbstoff liefert.

Schwefelhaltige Analoga der Pyronine erhielt die Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel[1]) durch Einführung von Schwefel in das Molekül der tetraalkylirten Diamidodiphenylmethane. Es entsteht zuerst ein Leukokörper, welcher aber in der gebildeten Reactionsmasse gleich weiter zu dem entsprechenden Farbstoff oxydirt wird:



Tetraalkyldiamidodiphenylmethan Leukobase Farbstoff.

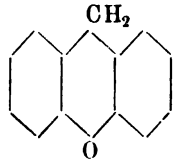
Zur Herbeiführung dieser Umsetzung dient ein bis dahin in der Farbenindustrie wohl kaum verwendetes Reagens, nämlich Schwefelsesquioxyd, bezw. eine durch Auflösen von Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure darstellbare Lösung, welche dieses Oxyd des Schwefels enthält. Die so gebildeten blaurothen basischen Farbstoffe zeigen ihre Verwandtschaft mit den Pyroninen durch ihre Eigenschaft zu fluoresciren. Ihre Bildungsweise erinnert an die Darstellung des Methylenblaus (s. Kapitel Chinonimidfarbstoffe), welches in seiner Constitution gleichfalls mit den neuen Körpern verglichen werden kann:



Pyronin Neuer Farbstoff Methylenblau.

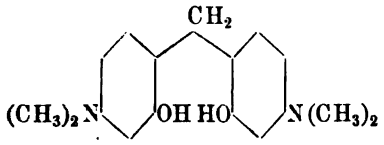
Ueber Pyronine der Triphenylmethanreihe s. w. u.

Die Constitution der Pyronine wurde ganz kürzlich durch Arbeiten von R. Möhlau und P. Koch[2]), sowie von J. Biehringer[3]) festgestellt. Wie bereits erwähnt, sind dieselben Derivate des o-Diphenylenmethanoxyds oder Xanthens

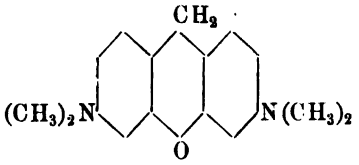


[1]) D. R.-P. Nr. 65739 vom 20. Februar 1892. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2887 (1894). — [3]) Ibid. 3299.

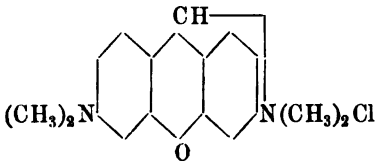
Bei dem Condensationsvorgange tritt der Kohlenstoff zum Stickstoff des alkylirten Amidophenols in Para-, zum Hydroxyl in Orthostellung, und es erklärt sich so in einleuchtender Weise, weshalb gerade die alkylirten Meta-Amidophenole in so ausgezeichneter Weise zur Bildung dieser Farbstoffe befähigt sind. Die verschiedenen in Betracht kommenden Verbindungen sind dann in folgender Weise zu formuliren:



Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan.

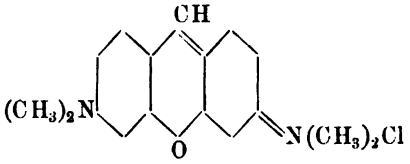


Leukopyronin.

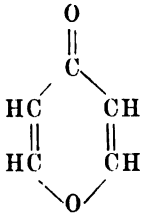


Pyronin

bezw.



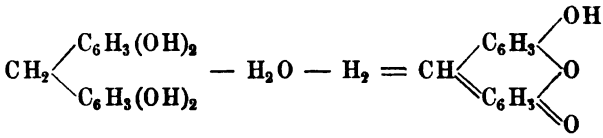
Diese Auffassung ist in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen, welche in neuerer Zeit in der Fluoresceïngruppe gemacht wurden, und über welche weiter unten berichtet werden wird. Auch die Eigenschaften der Pyronine, welche sie den dem Fluoresceïn nahe stehenden Rhodaminen an die Seite stellen, insbesondere ihre starke Fluorescenz, sprechen für dieselbe. Wir werden darauf noch zurückkommen. — Die Bezeichnung „Pyronin" scheint auf eine etwas abweichende Formulirung hinzudeuten, indem sie offenbar an das Pyron,



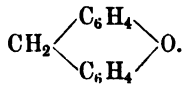
anknüpft.

Im Anschlusse an diese Körper sei hier noch ein Xanthenderivat erwähnt, welches R. Möhlau[1]) durch Erhitzen von Methylendiresorcin mit concentrirter Schwefelsäure erhalten und als Formofluoresceïn bezeichnet hat. Seine Bildung und Constitution entspricht wahrscheinlich der Gleichung:

[1]) Chem. Ztg. 17, 1383 (1893).

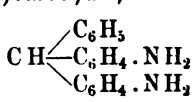


Die dem Fluoresceïn ähnliche Verbindung giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub **Xanthen**,

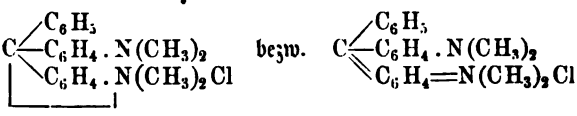


Triphenylmethanfarbstoffe[1]).

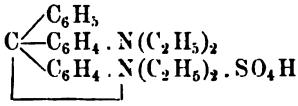
Gruppe des Malachitgrüns. Die Muttersubstanz dieser Gruppe ist das **Diamidotriphenylmethan**,



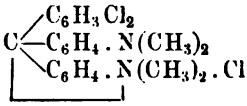
Zu dem früher unter dem Namen **Malachit-** oder **Benzaldehydgrün** beschriebenen Farbstoffe, dem **Chlorhydrate des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols**,



sind einige neue Vertreter derselben Reihe gekommen, welche nur einer kurzen Aufzählung bedürfen. Die dem Malachitgrün entsprechende Aethylverbindung, welche in ganz analoger Weise wie jenes durch Condensation von Benzaldehyd mit **Diäthylanilin** und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindung dargestellt wird, kommt als **Brillantgrün**, **Neuvictoriagrün** ꝛc. in den Handel, und zwar als saures Oxalat oder Sulfat, z. B.:



Es färbt mit gelberem Stich als Malachitgrün. — Auch **Substitutionsproducte** des Malachitgrüns werden fabrikmäßig dargestellt. So ein **Dichlorderivat**

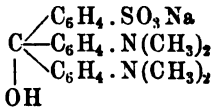


---

[1]) Literatur: O. **Mühlhäuser**, die Technik der Rosanilinfarbstoffe. Stuttgart 1889.

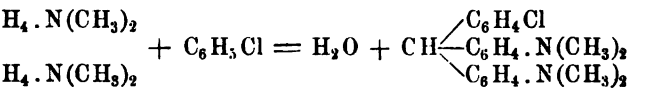
durch Condensation von Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2 . CHO$ mit Dimethylanilin und Oxydation der so erhaltenen Leukobase.

Die Sulfosäure, resp. das Natriumsalz



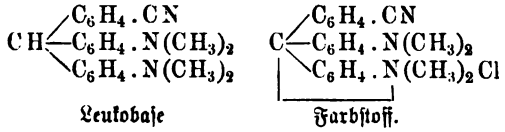
wurde eine Zeit lang als Säuregrün oder Helvetiagrün in den Handel gebracht, und entweder durch Sulfuriren des Malachitgrüns oder durch Sulfuriren des Leukomalachitgrüns und nachträgliche Oxydation erhalten. Dieser Farbstoff, welcher jetzt nicht mehr fabricirt wird, kann sowohl für Seide und Wolle in saurem Bade, als für gebeizte Baumwolle verwendet werden.

Farbstoffe, welche offenbar gleichfalls der Reihe des Malachitgrüns angehören, erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) durch Condensation tetraalkylirter Amidobenzhydrole mit den Halogen- und Nitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe, sowie mit Nitrophenoläthern in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure. Es entstehen so zunächst die Leukobasen, welche durch Oxydation in die Farbstoffe übergehen. Letztere färben Wolle und tannirte Baumwolle grün, zum Theil auch violett. Sie werden als Chlorzinkdoppelsalze isolirt. Die Bildung der Leukokörper dürfte beispielsweise im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Sie würde dann ganz der bekannten Hemilian'schen Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol entsprechen. Zur Verwendung für die Darstellung der Leukobasen kommen: Chlor-, Brom-, Jodbenzol, o- und p-Chlortoluol, o- und p-Nitrotoluol, Nitroxylole, Nitronaphtaline und Nitrophenoläther.

Ein cyanirtes Malachitgrün erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]). Durch Condensation von m-Cyanbenzaldehyd mit Dimethylanilin und Oxydation der zunächst erhaltenen Leukobase:



Leukobase Farbstoff.

Durch Condensation von Benzaldehyd mit Methylbenzylanilin,

erhält man eine Leukobase, welche durch Sulfuriren

[1]) D. R.-P. Nr. 63743 vom 14. August 1891; Nr. 64306 vom 15. August 1891. — [2]) D. R.-P. Nr. 70537 vom 7. December 1892.

und nachherige Oxydation den gleichfalls als Säuregrün oder auch als Lichtgrün bezeichneten Farbstoff

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.SO_3Na \\ C_6H_4.N.CH_3.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \\ C_6H_4.N.CH_3.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases}$$

liefert. — Das analoge Aethylbenzylanilinderivat ist ihm ganz ähnlich, färbt aber mit gelberem Stiche. — Durch Condensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure, $C_6H_5.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H$ und Oxydation des so entstehenden Leukokörpers erhält man das sogenannte Guineagrün B[1]):

$$HO.C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.N\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases} \\ C_6H_4.N\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

Wendet man bei diesem Processe an Stelle des Benzaldehydes den durch directe Nitrirung desselben entstehenden m-Nitrobenzaldehyd an, so resultirt der unter dem Namen Guineagrün BV[2]) gehende Farbstoff

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.NO_2\ (m) \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases}$$

Als Viridin oder Alkaligrün kam eine Zeit lang ein Farbstoff in den Handel, welchen R. Meldola im Laboratorium der Firma Brook, Simpson u. Spiller entdeckt hat[3]). Derselbe ist eine Sulfosäure des Diphenyldiamidotriphenylcarbinols:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Die Leukobase dieses Körpers, das Diphenyldiamidotriphenylmethan, entsteht durch Condensation von Benzylidenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$ oder Benzaldehyd mit Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink:

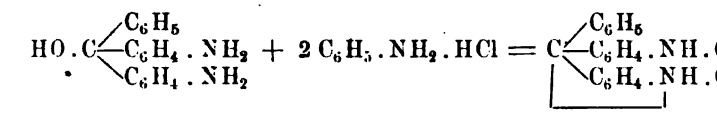
$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_5.NH.C_6H_5 = CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O;$$

der Farbstoff selbst in analoger Weise mittelst Benzotrichlorid, oder auch Benzoylchlorid:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,C_6H_5.NH.C_6H_5 = C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5.Cl \end{cases} + 2HCl.$$

[1]) Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, D. R.-P. Nr. 50782 vom 9. April 1889. — [2]) l. c. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 1385 (1881); Jahresber. der Chem. 1882, S. 423.

Diese Reactionen entsprechen vollkommen denjenigen, durch welche auch das Malachitgrün und seine Leukobase erhalten wurden. — Döbner[1]) gelangte offenbar zu derselben Verbindung durch Erhitzen von Diamidotriphenylcarbinol mit salzsaurem Anilin:



$$HO.C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5.Cl\end{cases} + 2\,NH_3 + HCl + H_2O.$$

eine Bildung, welche in der Ueberführung der Rosanilinbase in Anilinblau durch Erhitzen mit Anilin ihr Analogon findet. — Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Alkaligrüns hatte man ein sehr unreines, Benzylchlorid haltendes Benzylidenchlorid verwendet, was zur Bildung von Nebenproducten und zu einer irrigen Auffassung des Vorganges führte. — Andere secundäre Amine, wie α- und β-Naphtylphenylamin, $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$ geben mit Benzotrichlorid und Chlorzink ähnliche grüne Farbstoffe.

Rosanilingruppe. Die bereits kurz erwähnten synthetischen Methoden zur Darstellung von Triamidotriphenylmethankörpern knüpfen an die Condensationen des Benzaldehyds mit tertiären Basen an, welche zu den Körpern der Malachitgrüngruppe geführt haben. Sie nehmen ihren Ausgang vom p-Nitrobenzaldehyd, welcher in der That ganz analoge Reactionen zeigt wie das gewöhnliche Bittermandelöl. Wie dieses condensiren sich die drei Nitrobenzaldehyde bei Gegenwart von Chlorzink mit tertiären Aminen und bilden mit Dimethylanilin drei isomere Nitroleukobasen, welche bei der Oxydation die entsprechenden Nitromalachitgrüne liefern[2]):

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

o-, m-, p-Nitro-Leuko-malachitgrün — o-, m-, p-Nitro-malachitgrün.

Für die Synthese von Rosanilinderivaten kommen nur die p-Verbindungen in Betracht. Aus der oben formulirten Leukobase erhält man durch Reduction der Nitrogruppe unmittelbar ein Tetramethyl-p-Leukanilin, welches durch Oxydation in die entsprechende Rosanilinverbindung überzuführen wäre:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

Tetramethyl-p-Leukanilin — Tetramethyl-p-Rosanilin.

[1]) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 15, 337 (1882). — [2]) O. Fischer, zum Theil in Verbindung mit E. Fischer u. A.: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 800, 802 (1879); 13, 671 (1880); 14, 2524 (1881); 15, 682 (1882); 17, 1889 (1884).

Um vom p-Nitrobenzaldehyd zum p-Fuchsin zu gelangen, mußte derselbe mit Anilin condensirt, das so zu erhaltende p-Nitrodiamidotriphenylmethan zu p-Leukanilin reducirt, und dieses weiter zu p-Fuchsin oxydirt werden:

$$C_6H_4.NO_2.CHO + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + H_2O.$$

Ferner:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} \longrightarrow CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} \longrightarrow C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2Cl \end{cases}$$

Aber der Ausführung dieser Reactionen stellten sich Schwierigkeiten entgegen. Zunächst erfolgt die Condensation der aromatischen Aldehyde mit primären Aminen nicht ohne Weiteres in analoger Weise, wie mit den tertiären Basen. Die Aldehydgruppe greift hier, leichter als in den Benzolkern, in den Amidrest ein nach dem Schema:

$$R.CHO + H_2N.C_6H_5 = H_2O + R.CH{=}N.C_6H_5.$$

Weiter lassen sich die primären Leukobasen viel schwerer zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiren, als dies bei den tertiären Verbindungen der Fall ist. Der Grund hierfür ist offenbar die außerordentliche Empfindlichkeit der Amidogruppe gegen oxydirende Einflüsse, welche auch die glatte Oxydation einfacher Amine verhindert und meist zur Bildung complicirter Verbindungen Veranlassung giebt. Während Leukomalachitgrün durch Blei- oder Mangansuperoxyd ꝛc. mit der größten Leichtigkeit in den Farbstoff übergeführt wird, bietet die Oxydation von Leukanilin zu Rosanilin erhebliche Schwierigkeiten, welche auch bei Anwendung von Chloranil und ähnlichen außergewöhnlichen Oxydationsmitteln nicht völlig verschwinden.

Die erste Schwierigkeit wurde von O. Fischer dadurch überwunden, daß er das Anilin behufs seiner Condensation mit Benzaldehyd nicht im freien Zustande anwandte, sondern in Form eines Salzes[1]). Indessen erwies sich das salzsaure Anilin für die technische Ausführung der Reaction nicht geeignet, weil sich dabei zunächst 2 Mol. Anilin mit 3 Mol. p-Nitrobenzaldehyd zu dem Körper

$$NO_2.C_6H_4.CH\begin{cases} C_6H_4.N{=}CH.C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.N{=}CH.C_6H_4.NO_2 \end{cases}$$

verbinden, welcher erst bei langem Kochen mit starken Säuren Nitrodiamidotriphenylmethan abspaltet. Die Salze des Anilins mit andern leichtflüchtigen Säuren, wie Bromwasserstoff oder Essigsäure, verhalten sich ebenso. Diese Säuren vermögen also die Amidogruppe nicht genügend vor dem oben formulirten Eingriffe der Aldehydgruppe zu schützen. Wendet man dagegen die

[1]) O. Fischer und Ph. Greiff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 669 (1880). O. Fischer, ibid. 15, 677 (1882).

Salze mit schwer-, bezw. nichtflüchtigen Säuren an, so reagiren 2 Mol. Anilin (bezw. o-Toluidin ꝛc.) mit 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und bilden direct die Nitrobase:

$$NO_2.C_6H_4.CHO + [C_6H_5.NH_2]_2H_2SO_4 = C_{19}H_{18}N_3O_2.SO_4H + H_2O.$$

Beispielsweise werden 15 Thle. p-Nitrobenzaldehyd und 30 Thle. schwefelsaures Anilin mit 20 bis 30 Thln. Chlorzink im Wasser- oder Dampfbade so lange erhitzt, bis der p-Nitrobenzaldehyd fast vollständig verschwunden ist. Ein geringer Zusatz von Wasser oder Alkohol befördert die Reaction. — Das so erhaltene p-Nitrodiamidotriphenylmethan wird in saurer Lösung durch Eisen oder Zink zu p-Leukanilin reducirt, und dieses durch Erhitzen mit Quecksilbersalzen, Arsensäure u. dergl. zu p-Rosanilin oxydirt [1]).

Daß bei der Anwendung von m-Nitrobenzaldehyd in dieser Reactionsreihe ein isomeres „Pseudoleukanilin" erhalten wird, welches bei der Oxydation einen violetten Farbstoff giebt, ist bereits früher erwähnt worden [2]).

Die Darstellung des p-Fuchsins mittelst p-Nitrobenzaldehyds läßt sich dadurch vereinfachen, daß man die Amidirung des p-Nitrodiamidotriphenylmethans und die Oxydation der so erhaltenen Leukobase in eine Operation zusammenfaßt. Dies wird ermöglicht, wenn man die Nitrobase mit Metallsalzen behandelt, welche auf die Nitrogruppe reducirend wirken, und sodann den aufgenommenen Sauerstoff auf die Methangruppe übertragen. Beispielsweise wird dies bewirkt durch Erhitzen von 1 Thl. p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Thl. festen Eisenchlorürs auf 160 bis 180°, bis eine homogene, bronzeglänzende Schmelze entstanden ist [3]).

Ein anderer Weg zur Bereitung der Leukobasen besteht darin, zuerst den p-Nitrobenzaldehyd zu p-Amidobenzaldehyd zu reduciren, und diesen mit den primären Aminen zu condensiren:

$$NH_2.C_6H_4.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + H_2O \text{ [4])}.$$

Kurz erwähnt sei hier noch ein Patent von Fr. Stolz [5]), welcher zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe gelangt, indem er p-Nitrobenzaldehyd mit den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe condensirt, die so erhaltenen Mononitrotriphenylmethankörper durch weiteres Nitriren in Trinitroderivate überführt, und diese zu p-Leukanilinen reducirt:

$$NO_2.C_6H_4.CHO + 2C_6H_6 = CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4.NO_2 \end{cases} + H_2O$$

und ferner:

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4.NO_2 \end{cases} \longrightarrow CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \end{cases} \longrightarrow CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}$$

---

[1]) O. Fischer, D. R.-P. Nr. 16766 vom 31. December 1880. — [2]) Dieses Werk S. 709. — [3]) O. Fischer, D. R.-P. Nr. 16750 vom 8. Februar 1881. — [4]) Id., D. R.-P. Nr. 16710 vom 24. Februar 1881. — [5]) D. R.-P. Nr. 40340 vom 7. November 1886.

Durch Condensation des p-Nitrobenzaldehyds mit secundären bezw. tertiären aromatischen Aminen und Amidirung der Condensationsproducte gelangt man zu Derivaten des Leukanilins, welche zur Herstellung violetter und blauer Farbstoffe dienen können[1]). Beispielsweise werden 5 Thle. p-Nitrobenzaldehyd, 12 Thle. Diphenylamin und 12 Thle. Chlorzink so lange auf 100° erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden ist. Das Condensationsproduct bleibt beim Auskochen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure als grünlichgelbe Masse zurück. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$NO_2.C_6H_4.CHO + 2C_6H_5.NH.C_6H_5 = CH\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}$$

Die so erhaltene Nitroleukobase wird durch Reduction, z. B. mit Zinnchlorür, in ein Diphenyl-p-Leukanilin übergeführt, welches durch Oxydation das entsprechende Diphenyl-p-Rosanilin liefert:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}\ (OH)$$

Diphenyl-p-Leukanilin — Diphenyl-p-Rosanilin.

Letzteres ist ein violetter Farbstoff, dessen Salze in Alkohol leicht löslich sind, und welcher durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfosäuren verwandelt werden kann. Außer mit Diphenylamin kann man den p-Nitrobenzaldehyd auch mit andern secundären und tertiären Basen condensiren, wie Mono- und Dimethylanilin, Mono- und Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Benzylanilin u. s. w. und dadurch zahlreiche Farbstoffe darstellen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Verbindungen können dann weiter durch Einführung von Alkyl- oder Phenylresten in neue Farbstoffe übergeführt werden. So giebt das Diphenyl-p-Leukanilin durch Phenyliren Triphenyl-p-Leukanilin:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases} + H_2N.C_6H_5 = NH_3 + CH\begin{cases}C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}$$

welches durch Oxydation in Triphenyl-p-Rosanilin,

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}\ (OH)$$

übergeführt wird; letzteres kann auch durch Phenyliren des Diphenyl-p-Rosanilins erhalten werden.

Es liegt auf der Hand, daß dieser Weg, außer zu den bereits früher bekannten, zu einer großen Anzahl neuer alkylirter und phenylirter Rosaniline führen muß.

[1]) O. Fischer, D. R.-P. Nr. 16707 vom 1. Februar 1881.

Statt des p-Nitrobenzaldehyds benutzt ein von Eugen Fischer aufgefundenes, den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning patentirtes Verfahren[1]) das p-Nitrobenzylidenchlorid, $C_6H_4.NO_2.CHCl_2$, zur Synthese von Nitroleukobasen des Triphenylmethans. Dasselbe reagirt, abweichend vom p-Nitrobenzaldehyd, mit den freien Basen, und ohne Anwendung von Chlorzink unter Bildung von Triphenylmethanderivaten. Beispielsweise werden 20 Thle. p-Nitrobenzylidenchlorid, in 30 bis 40 Thln. Ligroin, Benzol oder Alkohol gelöst, mit 19 Thln. Anilin einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt:

$$NO_2.C_6H_4.CHCl_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + 2\,HCl.$$

Statt des p-Nitrobenzylidenchlorids kann auch das Bromid, das Acetat oder der „p-Nitrobenzylidenglycoläther", $C_6H_4.NO_2.CH\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ verwendet werden. — Eine zweite Methode desselben Patentes besteht darin, das p-Nitrobenzylidenanilid oder das entsprechende Toluid bezw. Xylid, mit den Aminen umzusetzen, z. B.:

$$NO_2.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl = CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + HCl.$$

Dieser Proceß ist, wie die Gleichung zeigt, mit einem Bindungswechsel innerhalb des Moleküls verbunden. An ihn erinnert einigermaßen ein Verfahren von Baum[2]), nach welchem z. B. p-Rosanilin erhalten wird durch Zusammenschmelzen von 250 Thln. p-Nitrobenzylanilin und 129 Thln. salzsaurem Anilin mit 25 Thln. krystallisirtem Eisenchlorür und Erhitzen, zuerst auf 125 bis 130°, zuletzt auf 140°. Dieser Proceß, bei dem der Sauerstoff der Nitrogruppe als Oxydationsmittel, das Eisenchlorür als Sauerstoffüberträger dient, kann als eine besondere Form des Nitrobenzolverfahrens betrachtet werden. Auch er vollzieht sich in Folge eines Bindungswechsels; versucht man ihn zu formuliren, so findet man einen Ueberschuß an Sauerstoff:

$$C_6H_4.NO_2.CH_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl$$
$$= C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2Cl \end{cases} + H_2O + O.$$

Der Proceß verläuft denn auch durchaus nicht glatt, und die Ausbeuten sind denen des Arsensäure- oder des Nitrobenzolverfahrens nicht überlegen.

Zur Darstellung des für die besprochenen Synthesen erforderlichen p-Nitrobenzaldehyds kann man vom p-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4.NO_2.CH_2Cl$ ausgehen. Diese Verbindung wird durch Nitriren von Benzyl-

[1]) D. R.-P. Nr. 23784 vom 5. Jan. 1883. — [2]) D. R.-P. Nr. 41929 vom 7. März 1886.

chlorid oder durch Einwirkung von Chlor auf p-Nitrotoluol bei 185 bis 190° erhalten. Wird Benzylchlorid mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen bei gewöhnlicher Temperatur alle drei Nitrobenzylchloride, die o- und p-Verbindung als Hauptproducte; läßt man dagegen die Nitrirung unter starker Abkühlung vor sich gehen (bei —15°), so wird fast nur p-Nitrobenzylchlorid gebildet. Dasselbe krystallisirt aus heißem Alkohol leicht in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 71°. Das dem Rohproduct anhaftende o-Nitrobenzylchlorid, dessen Schmelzpunkt bei 48 bis 49° liegt, bleibt im unreinen Zustande meist ölig; es ist in Folge seiner heftig reizenden Wirkungen auf die Schleimhäute und selbst auf zartere Stellen der Epidermis ein wenig angenehmer Körper. — Die Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds aus dem Chlorid kann, ganz analog derjenigen des Bittermandelöls, durch Kochen mit Lösungen von Blei- oder Kupfernitrat bewirkt werden:

$$C_6H_4.NO_2.CH_2Cl + O = HCl + C_6H_4.NO_2.CHO.$$

Auch andere Oxydationsmittel können verwendet werden. — O. Fischer und Ph. Greiff[1]) kochen 10 Thle. p-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 14 Thln. Bleinitrat in 60 Thln. Wasser, unter Zugabe von 10 Thln. Salpetersäure $d = 1,3$ mehrere Stunden lang. Bei Anwendung schwächerer Oxydationslösungen erhält man fast nur p-Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4.NO_2.CH_2.OH$. Der Aldehyd kann auf verschiedene Weise isolirt, eventuell durch die Bisulfitverbindung gereinigt werden[2]). — Nach einer Angabe von P. Friedländer[3]) kann p-Nitrobenzaldehyd mit fast theoretischer Ausbeute durch Oxydation von p-Nitrobenzylalkohol (z. B. mit Salpetersäure) erhalten werden, welcher sich glatt durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser gewinnen läßt:

$$C_6H_4.NO_2.CH_2Cl + H_2O = HCl + C_6H_4.NO_2.CH_2.OH$$
$$C_6H_4.NO_2.CH_2.OH + O = H_2O + C_6H_4.NO_2.CHO.$$

Ein anderer Weg zur Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds nimmt seinen Ausgang von der p-Nitrozimmtsäure, $C_6H_4.NO_2.CH{=}CH.COOH$, oder deren Estern[4]). Durch gemäßigte Oxydation wird diese Säure, ebenso wie die Zimmtsäure, an der Stelle der doppelten Bindung gespalten: etwa im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4.NO_2.CH{=}CH.COOH + O_4 = C_6H_4.NO_2.CHO + 2CO_2 + H_2O.$$

Als Oxydationsmittel können Kaliumpermanganat in alkalischer oder saurer Lösung, Bleisuperoxyd, Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure ꝛc. benutzt werden. Als besonders geeignet erwies sich ein Gemisch von Salpeter und concentrirter Schwefelsäure[5]). P. Friedländer[6]) hat

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 670 (1880). — [2]) Siehe auch Schmidt, D. R.-P. Nr. 15881 vom 26. Febr. 1881 (erloschen); Faust, versagte P.-Anm. F. 2506 vom 12. Oct. 1885. — [3]) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation I, 61. — [4]) A. Baeyer, D. R.-P. Nr. 15743 vom 20. Febr. 1881. — [5]) Basler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2714 (1883). — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 229, 203 (1885).

gezeigt, daß bei der letzteren Reaction zunächst ein in der Seitenkette nitrirtes Zimmtsäurederivat entsteht, aus dem Nitrozimmtsäure-Aethylester der Körper

$$C_6H_4 \begin{cases} CH{=}C(NO_2).COOC_2H_5 \\ NO_2 \end{cases}$$

welcher durch Kochen mit Wasser in p-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan, Kohlensäure und Alkohol zerfällt:

$$NO_2.C_6H_4.CH{=}C(NO_2).COOC_2H_5 + 2H_2O$$
$$= NO_2.C_6H_4.CHO + CH_3.NO_2 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Wendet man statt des Wassers Säuren zur Zerlegung des nitrirten Zwischenproductes an, so zerfällt das zuerst gebildete Nitromethan in Hydroxylamin und Ameisensäure:

$$CH_3.NO_2 + H_2O = NH_2.OH + CH_2O_2.$$

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, hat die Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds aus der p-Nitrozimmtsäure deshalb ein erhebliches Interesse, weil diese Säure bei der Bereitung der für die Indigosynthese dienenden o-Nitrozimmtsäure als Nebenproduct gebildet wird. Indessen haben sich die Erwartungen auf eine dauernde und ausgiebige technische Bereitung des künstlichen Indigos nicht erfüllt, und somit mußte auf die p-Nitrozimmtsäure als Material für die Bereitung des p-Nitrobenzaldehyds verzichtet werden.

Synthesen von Rosanilinderivaten mittelst Kohlenoxychlorid.

Wie bereits oben erwähnt, beobachtete schon Michler bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd das Auftreten kleiner Mengen färbender Körper. Nach einem Patente der Bad. Anilin- und Sodafabrik[1]) gestaltet sich die Farbstoffbildung zur Hauptreaction, wenn die Einwirkung des Phosgens auf die tertiären Basen durch die Gegenwart eines energischen Condensationsmittels, wie Aluminiumchlorid oder Chlorzink, unterstützt wird. Dimethylanilin wird dadurch unmittelbar in Hexamethyl-p-Rosanilin oder „Krystallviolett" verwandelt:

$$COCl_2 + 3C_6H_5.N(CH_3)_2 = C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases} + HCl + H_2O.$$

Andere tertiäre Basen geben analoge Farbstoffe. Das Kohlenoxychlorid kann bei diesen Reactionen als Gas oder auch zur Flüssigkeit condensirt verwendet werden, oder man bedient sich seiner Auflösung in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol u. dergl. Die Farbstoffbildung erfolgt schon bei 20 bis 30° und wird bei sehr mäßiger Temperatur zu Ende geführt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 26016 vom 21. Aug. 1883; nebst Zusatzpatent Nr. 29943 vom 10. Juli 1884.

Zweckmäßiger als diese directe Farbstoffbildung mittelst des Phosgens erwies es sich aber, das Gas zunächst in ein alkylirtes Amidoketon zu verwandeln, und dieses zur Farbstoffsynthese zu verwenden. Der zuerst eingeschlagene Weg führt über die alkylirten Amidobenzhydrole. Michler hatte das Tetramethyldiamidobenzhydrol durch Behandeln einer alkoholischen Lösung seines Ketons mit Natriumamalgam erhalten:

$$CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + H_2 = \underset{\underset{OH}{|}}{CH}\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Ein Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik[1]) bewirkt die Reduction durch Zinkstaub und Aetznatron in amylalkoholischer Lösung.

Die so erhaltenen Hydrolbasen lassen sich nun ausnehmend leicht und glatt mit primären, secundären und tertiären Aminen condensiren, ohne erhebliche Wärmezufuhr und ohne Anwendung von Condensationsmitteln. Die Reaction erfolgt in wässeriger, alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der angewendeten Verbindungen. Die Condensationsproducte sind Leukobasen der Rosanilingruppe, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen.

Die Leukobase des Krystallvioletts — Hexamethyl-p-Leukanilin — wird erhalten, indem man die methylirte Hydrolbase in verdünnter Schwefelsäure löst und die nöthige Menge Dimethylanilin hinzusetzt. Nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich die Leukobase in reichlicher Menge ab, und es genügt dann ein dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, um den Condensationsproceß zu vollenden. Derselbe vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_5.N(CH_3)_2$$
$$= H_2O + CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Als tertiäre Base kann diese Verbindung durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in verdünnter salzsaurer Lösung, analog der Darstellung des Malachitgrüns aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan, in den Farbstoff übergeführt werden.

Indessen bedarf es nicht einmal der Ueberführung der Ketonbasen in Hydrole, mittelst deren überdies zunächst nicht die Farbstoffe selbst, sondern deren Leukobasen gewonnen werden. Die alkylirten Amidoketone können vielmehr direct zur Bildung von Farbstoffen benutzt werden. Zwar wirkt das Carbonyl der Amidobenzophenone nicht direct auf aromatische Kohlenwasserstoffreste ein, wohl aber findet eine Umsetzung leicht in Gegenwart von halogenhaltigen Con-

[1]) D. R.-P. Nr. 27032 vom 23. Oct. 1883.

densationsmitteln statt. Als solche können dienen: die Chloride des Phosphors, das Phosphoroxychlorid, sowie die entsprechenden Bromverbindungen des Phosphors, seine Jodide und das Phosphorsulfochlorid; ferner Kohlenoxychlorid und Aluminiumchlorid[1]); in gewissen Fällen auch concentrirte Schwefelsäure. — Die Wirkung der Phosphorverbindungen und des Kohlenoxychlorids besteht hauptsächlich in der Ueberführung der an sich indifferenten Amidoketone in reactionsfähigere Zwischenproducte aus der Klasse der Benzophenonhaloidderivate, z. B.:

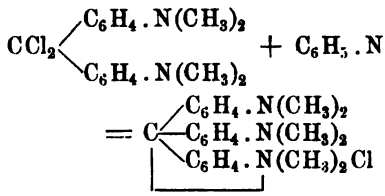
$$CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow CCl_2\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Doch ist für die Darstellung der Farbstoffe die Isolirung dieser Zwischenproducte gar nicht erforderlich. Die Erzeugung des Hexamethyl-p-Rosanilins — Krystallvioletts — gestaltet sich beispielsweise nach den Angaben des Patentes folgendermaßen. In einem emaillirten Rührkessel werden 10 kg fein gepulvertes, trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 kg Dimethylanilin heiß gelöst, und in die kaltgerührte Mischung 6 kg Phosphorchlorür eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein. Die Mischung erwärmt sich und wird in Folge der vorübergehenden Bildung eines sehr unbeständigen Farbstoffes intensiv blau. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse, und unter lebhafter, durch äußere Abkühlung zu mäßigende Wärmeentwickelung erstarrt dieselbe zu einem metallisch grünen Krystallbrei von „Methylviolett". Nach mehrstündigem Stehen wird das Product in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrome abdestillirt. Die rückständige Farbstoffbase wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und in der zur Bildung ihres neutralen Chlorhydrats genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure heiß gelöst. Aus der von etwa unangegriffenem Keton heiß abfiltrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalzlösung das Methylviolett in amorpher, während des Erkaltens krystallinisch werdender Form ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird der Farbstoff in Gestalt großer, gut ausgebildeter Krystalle erhalten. — Aehnlich ist der Verlauf bei Anwendung von Phosphoroxychlorid, nur ist die Reaction eine weniger energische. Ersetzt man das Phosphorchlorür durch gasförmiges Chlorkohlenoxyd, so empfiehlt sich die Anwendung indifferenter Lösungs- oder Vertheilungsmittel, weil die Mischung sonst leicht erstarrt, ehe die erforderliche Gasmenge eingeleitet ist. Beispielsweise werden 10 kg Tetramethyldiamidobenzophenon mit 25 kg Dimethylanilin gemischt, und 4 kg Chlorkohlenoxyd, gelöst in der zwei- bis dreifachen Menge Toluol, unter Umrühren zugesetzt. Aus der schließlich krystallinisch erstarrenden Masse wird zunächst das Toluol mit Wasserdämpfen abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin von der Farbstoffbase durch Destilliren im Wasserdampfstrome getrennt.

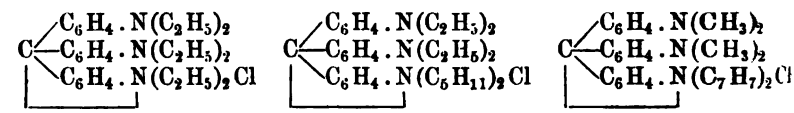
---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 27 789 vom 18. Dec. 1883.

Der Condensationsproceß wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



Es leuchtet ein, daß diese Reaction in sehr mannigfaltiger Weise variirt, und dadurch zur Darstellung zahlreicher Farbstoffe benutzt werden kann. Das Tetramethyldiamidobenzophenon kann durch die tetraäthylirte Ketonbase ersetzt werden, das Dimethylanilin durch Diäthylanilin und andere alkylirte Derivate des Anilins, des o-Toluidins u. s. w. Die Herstellung von Condensationsproducten wie

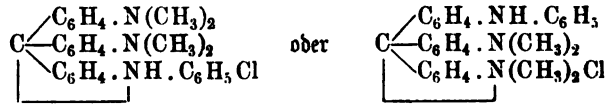


erklärt sich hiernach von selbst.

Das Hexamethyl-p-Rosanilin, dessen Bereitung aus dem Michler'schen Keton und Dimethylanilin oben etwas näher beschrieben wurde, ist der wichtigste der so zu erhaltenden Farbstoffe. Sein Chlorhydrat ist unter dem Namen Krystallviolett im Handel; es bildet den einen Bestandtheil des gewöhnlichen Methylvioletts, worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden. Im Gegensatz zu diesem ist es ein chemisch einheitlicher, von harzigen Beimengungen freier Farbstoff, welcher deshalb besonders reine und gleichmäßige Färbungen giebt.

Der dritte der oben formulirten Farbstoffe ist ein benzylirtes Violett, welches durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf Dibenzylanilin, $C_6H_5.N(C_7H_7)_2$ erhalten wird. Es färbt ein Violett von sehr blauem Tone und verträgt starken Säurezusatz beim Färben. Benzylirte Violette werden seit langer Zeit durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das gewöhnliche Methylviolett fabrikmäßig dargestellt; dieselben sind aber, ebenso wenig wie das Methylviolett selbst, einheitliche Verbindungen.

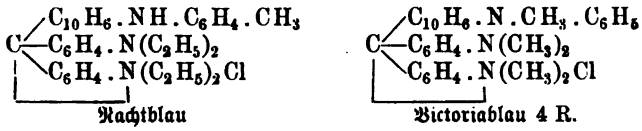
Auch mit secundären Aminen lassen sich die alkylirten Amidoketone unter Mitwirkung der Phosphorchloride u. dergl. condensiren. So wird aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Diphenylamin ein phenylirtes Violett erhalten, welches man



formuliren kann. In Rücksicht auf die stark basische Natur des Dimethylaminrestes gegenüber den schwach basischen Eigenschaften des Diphenylamins dürfte die zweite Formel den Vorzug verdienen.

Führt man Naphtylaminverbindungen in den Proceß ein, so gelangt man zu blauen Farbstoffen von zum Theil hervorragender Bedeutung. So entsteht durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl-α-Naphtylamin das sogenannte Victoriablau:

Es färbt im schwach angesäuerten Bade ein sehr reines und lebhaftes Blau, dessen Ton auch bei künstlichem Licht nicht ins Röthliche spielt. Der entsprechende Farbstoff aus dem tetraäthylirten Keton ist ein grünstichiges Blau. — Aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-α-Naphtylamin entsteht das gleichfalls grünstichige Nachtblau; aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl-α-Naphtylamin das violettere Victoriablau 4 R:



Nachtblau — Victoriablau 4 R.

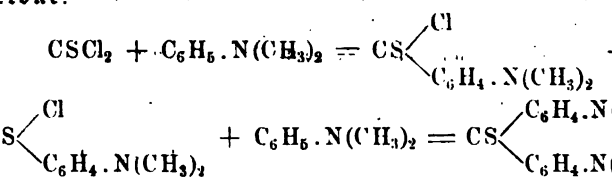
Das im Vorstehenden geschilderte wichtige Verfahren hat von verschiedenen Seiten Zusätze und Modificationen erfahren, welche aber eine erhebliche praktische Wichtigkeit kaum besitzen. So können nach einem Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabrik[1]) bei der Condensation der alkylirten Diamidoketone mit tertiären Basen, an Stelle von Phosphorchloriden oder Kohlenoxychlorid, auch chlorirte Chlorameisenäther die Bildung der als Zwischenproducte fungirenden Ketonchloride herbeiführen. Zu ihrer Darstellung bereitet man sich zunächst durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Alkohole die gewöhnlichen Chlorameisen- oder Chlorkohlensäureäther:

$$COCl_2 + C_2H_5.OH = HCl + CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}$$

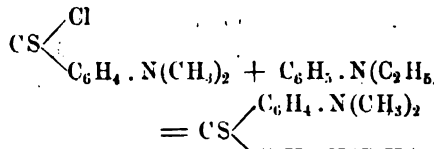
und läßt auf diese so lange Chlor einwirken, als eine reichliche, von beträchtlicher Temperaturerhöhung begleitete Chlorabsorption stattfindet. — Ein Patent der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]), ersetzt das Chlorkohlenoxyd durch das ihm polymere Perchlormethylformiat, $CClO.OCCl_3$ ($= C_2O_2Cl_4$), welches bei durchgreifender Chlorirung des Ameisensäure-Methylesters entsteht und beim Erhitzen in 2 Mol. Phosgen zerfällt. — A. Kern[3]) verwendet statt des Phosgengases das ihm analog zusammengesetzte Kohlenstoffsulfochlorid, $CSCl_2$ welches mit tertiären Basen ganz analog reagirt wie jenes; es entstehen zuerst die Chloride alkylirter Amido-

[1]) D. R.-P. Nr. 29962 vom 1. Juni 1884. — [2]) D. R.-P. Nr. 34607 vom 9. April 1884. — [3]) D. R.-P. Nr. 37730 vom 18. März 1886.

thiobenzoesäuren, und weiter die tetraalkylirten Diamidothioketone:



Das Verfahren gestattet auch die Darstellung gemischter Thioketone durch Combination der bei der ersten Reaction erhaltenen Thiochloride mit andern tertiären Basen, als diejenigen, welche zur Darstellung jener gedient haben, z. B.:



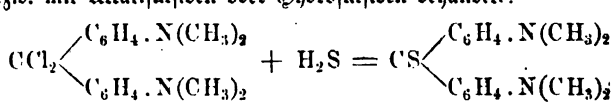
Zur Darstellung des erforderlichen Kohlenstoffsulfochlorides — Thiophosgengas — bereitet man sich zunächst durch Einleiten von trockenem Chlor in mit etwas Jod versetzten Schwefelkohlenstoff das sogenannte Perchlormethylmerkaptan, $CCl_3.SCl$ [1]) (wobei sich gleichzeitig Chlorschwefel bildet, der durch Wasser entfernt wird), und läßt hierauf chlorabspaltende Körper einwirken:

$$CCl_3.SCl - Cl_2 = CSCl_2.$$

Rathke, welcher den Körper entdeckte, bewirkte diese Chlorentziehung durch fein zertheiltes Silber; für die technische Bereitung kann auch Wasserstoff im stat. nasc. z. B. in Form von Essigsäure und Eisenspänen, oder Zinnchlorür und Salzsäure verwendet werden [2]).

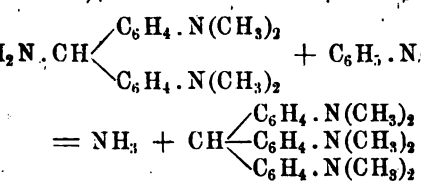
Das Thiophosgengas ist eine rothe, leicht bewegliche, der Untersalpetersäure ähnliche Flüssigkeit von erstickend phosgenähnlichem Geruch. Es ist nur schwer völlig rein zu erhalten; der Siedepunkt liegt etwa bei 75°. Seine Reactionsfähigkeit ist sehr bedeutend und übertrifft diejenige des Kohlenoxychlorids.

Die Bad. Anilin- u. Sodafabrik hat zwei Patente genommen, welche die Darstellung der eben erwähnten Thioketone aus den betreffenden Ketonen bezwecken [3]). Dies kann entweder direct geschehen durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentasulfid, oder indem man die Ketone zunächst in die früher besprochenen Chloride überführt, und diese dann mit Schwefelwasserstoff, bezw. mit Alkalisulfiden oder Hydrosulfiden behandelt:



[1]) Rathke, Liebig's Ann. d. Chem. 167, 195 (1873). — [2]) Kern und Sandoz, D. R.-P. Anm. Nr. 5430 vom 19. März 1887. — [3]) D. R.-P. Nr. 39074 vom 2. Juli 1886; Nr. 40374 vom 22. Oct. 1886.

Endlich sei hier noch eine Bildung des Krystallvioletts aus Auramin erwähnt, welche einen interessanten Uebergang aus der Diphenyl- in die Triphenylmethanreihe darstellt. Dieselbe beruht darauf, daß sich die Leukoverbindung des Auramins mit dem Dimethylanilin direct zu der Leukobase des Krystallvioletts condensiren läßt[1]):



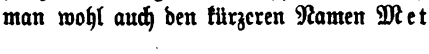
$$H_2N.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_5.N(CH_3)_2$$

$$= NH_3 + CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Synthesen von Rosanilinderivaten mittelst Formaldehyd.

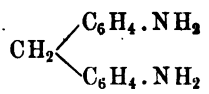
Die Anwendung des Formaldehyds zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten gründet sich auf dessen Fähigkeit, sich mit primären Aminen zu sogenannten Anhydroformaldehydbasen zu vereinigen.

Diese Reaction ist hauptsächlich von Tollens studirt worden[2]); beim Anilin führt sie zur Bildung des „Anhydroformaldehydanilins", einer Verbindung, der man wohl auch den kürzeren Namen Methylenanilin geben dürfte:



$$CH_2O + H_2N.C_6H_5 = CH_2{=}N.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) haben nun gefunden, daß dieser Körper sich durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Diamidodiphenylmethan



$$CH_2\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

überführen läßt. Ersetzt man bei dieser Reaction das Anilin durch homologe Amine mit unbesetzter p-Stellung, so gelangt man zu den Diamidoderivaten des Ditolyl-, des Phenyltolylmethans u. s. f. Dabei hat sich gezeigt, daß man an Stelle des Methylenanilins auch die entsprechenden Verbindungen des p-Toluidins oder des gewöhnlichen Xylidins benutzen kann, und trotzdem zu denselben Verbindungen gelangt, wie bei Anwendung des Anilinkörpers. In diesem Falle werden im Verlaufe der Reaction die betreffenden Basen regenerirt. Sie treten nicht, oder nicht bemerkbar bei der Bildung von Diphenylmethankörpern in die Reaction ein, und spielen nur die Rolle des Formaldehydüberträgers. Demnach sind die betreffenden Reactionen folgendermaßen zu formuliren:

---

[1]) Kern und Sandoz, D. R.-P. Nr. 64270 vom 27. Mai 1891. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 654 (1884); 18, 3298 (1885). — [3]) D. R.-P. Nr. 53937 vom 27. Nov. 1889; Nr. 55565 vom 14. Jan. 1890; Nr. 61146 vom 27. Nov. 1889.

$$CH_2.N.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + H_2N.C_6H_5$$

Methylenanilin 2 Mol. Anilin Diamidodiphenylmethan 1 Mol. Anilin.

$$CH_2.N.C_6H_5 + 2\,C_7H_7.NH_2 = CH_2\begin{cases} C_7H_6.NH_2 \\ C_7H_6.NH_2 \end{cases} + C_6H_5.NH_2$$

Methylenanilin 2 Mol. o-Toluidin Diamidoditolylmethan 1 Mol. Anilin.

$$CH_2.N.C_7H_7 + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + C_7H_7.NH_2$$

Methylen-p-Toluidin 2 Mol. Anilin Diamidodiphenylmethan 1 Mol. p-Toluidin.

Diese Gleichungen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit der früher besprochenen Umwandlung der Diazoamidoverbindungen in Amidoazokörper.

Läßt man die Formaldehydverbindung des o-Toluidins auf Anilin und salzsaures Anilin einwirken, so nimmt die Reaction einen abweichenden Verlauf. Man sollte hier nach dem Vorstehenden gleichfalls die Bildung von Diamidodiphenylmethan und Regeneration des o-Toluidins erwarten. Statt dessen entsteht das Diamidophenyl-o-Tolylmethan

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_7H_7.NH_2 \end{cases}$$

Dies beweist eine besonders ausgesprochene Reactionsfähigkeit des o-Toluidins, welches offenbar in dem Momente seiner Abscheidung aus dem Molekül der Anhydrobase sofort wieder in Action tritt. Der Proceß gestaltet sich in diesem Falle zu einer Umlagerung:

$$CH_2.N.C_7H_7 + C_6H_5.NH_2 = CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_7H_6.NH_2 \end{cases}$$

Läßt man den Formaldehyd, statt auf primäre, auf secundäre Amine einwirken, so erhält man direct secundäre Diphenylmethanbasen, z. B. aus Diphenylamin das Diphenyldiamidodiphenylmethan [1]):

$$CH_2O + 2\,C_6H_5.NHC_6H_5 = H_2O + CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Dieser Körper liefert dann weiter durch Oxydation mit Diphenylamin Triphenyl-p-Rosanilin (Spritblau) [2]):

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5.NH.C_6H_5 + HCl + O_2$$

$$= C\begin{cases} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5Cl \end{cases} + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 58072 vom 18. März 1890. — [2]) Id., D. R.-P. Nr. 67013 vom 18. März 1890.

Die Darstellung des Diamidodiphenylmethans beschreibt die Patentschrift folgendermaßen: 50 Thle. Anhydroformaldehyd werden auf dem Wasserbade unter Rühren mit 70 Thln. salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin erhitzt. Die Masse wird allmählich dickflüssig. Nach ca. 12 Stunden wird alkalisch gemacht, das überschüssige Anilin abgetrieben. Das zurückbleibende Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan. Dieses wird aus Benzol umkrystallisirt. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten, da es immer etwas Leukanilin enthält. Der Körper krystallisirt aus Benzol in derben Krystallen, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, die auffallend dem Benzidin gleichen. Schmelzpunkt 80°; das Sulfat ist ziemlich löslich in Wasser (schwefelsaures Benzidin ist dagegen ein sehr schwerlösliches Salz).

Aus dem Diamidodiphenylmethan läßt sich sehr leicht p-Fuchsin erhalten, indem man ein Gemenge von Diamidodiphenylmethan, Anilin und salzsaurem Anilin der Oxydation unterwirft:

$$CH_2\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + C_6H_5.NH_2.HCl + O_2 = C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases} + 2H_2O.$$

Nach den Angaben der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) können als Oxydationsmittel dienen: Azobenzol, Eisenoxydverbindungen, Arsensäure, Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitrophenol und andere Nitrokörper, die Nitroverbindungen gleichzeitig mit Eisensalzen. Es gelingt auch, die Darstellung des Diamidodiphenylmethans mit derjenigen des p-Fuchsins in eine Operation zu vereinigen, indem man das Anhydroformaldehydanilin in Anilinlösung mit salzsaurem Anilin und einem der oben genannten Oxydationsmittel behandelt. — Beispielsweise werden 50 Thle. Anhydroformaldehydanilin mit überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin unter Zusatz von Eisenchlorür und ca. 100 Thln. Nitrobenzol so lange bei ca. 170° gehalten, bis die Schmelze Metallglanz zeigt. Die Masse wird nach Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf in verdünnter Essigsäure aufgenommen und das p-Fuchsin mit Kochsalz gefällt.

Läßt man in entsprechender Weise Diamido-o-Ditolylmethan auf o-Toluidin einwirken, so erhält man das Homologe des p-Fuchsins[2]):

$$C\begin{cases}C_7H_6.NH_2\\C_7H_6.NH_2\\C_7H_6.NH_2Cl\end{cases}$$

Dieser Körper ist vielleicht ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fuchsins, aber er war früher im reinen Zustande nicht bekannt. Er zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Wasser, sowie durch besondere Reinheit und Gleichmäßigkeit der dadurch erzeugten Färbungen aus. Die Patentanmeldung erwähnt noch eine von Homolka aufgefundene Reaction des p-Fuchsins, durch welche sich

[1]) D. R.-P. Nr. 61 146 vom 27. November 1889. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. Nr. 59775 vom 17. December 1889.

dieses z. B. in dem gewöhnlichen salzsauren Rosanilin leicht nachweisen läßt: Es giebt in etwas concentrirter Salzsäure gelöst, auf Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat zunächst eine intensiv grüne Färbung, und beim nachherigen Eingießen in Wasser blauviolette Krystalle. Die Homologen des p-Fuchsins zeigen in reinem Zustande diese Reaction nicht.

Interessante Beiträge zur Kenntniß der Formaldehydcondensationen haben kürzlich C. Eberhardt und Ad. Welter[1]) geliefert. Sie fanden, daß dieselbe in alkalischer Lösung zur Bildung von Diimidbasen führt, z. B.:

$$CH_2O + 2\,H_2N.C_6H_5 = CH_2\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Salzsäure oder den Chlorhydraten aromatischer Amine werden diese Körper in die isomeren Diamidodiphenylmethane umgelagert:

$$\underset{\text{Methylendiphenyldiimid}}{CH_2\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}} = \underset{\text{p-Diamidodiphenylmethan.}}{CH_2\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}}$$

Werden die Basen in Gegenwart von Amin und salzsaurem Amin unter Mitwirkung von Eisen mit einem Oxydationsmittel erhitzt, so gehen sie in Rosanilinfarbstoffe über, z. B.:

$$CH_2\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5.NH_2 + HCl + O_2 = C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2.Cl \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Von andern neuerdings in Vorschlag gebrachten Synthesen auf dem Rosanilingebiete seien hier kurz noch die folgenden erwähnt.

Den Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, mit dessen Hülfe A. W. Hofmann im Jahre 1858 das Fuchsin erhielt, hat neuerdings K. Heumann[2]) zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen benutzt. Dieselbe gelingt, wenn gewisse aromatische Amine mit dem genannten Carbonide in Gegenwart eines Condensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, erhitzt werden. Mittelst Dimethylanilins erhält man so Hexamethyl-p-Rosanilin, identisch mit dem Krystallviolett des Handels; Diäthylanilin liefert das entsprechende Aethylviolett und Methyldiphenylamin das bekannte Methyldiphenylaminblau.

Die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis-Paris[3]) bewirkt die Darstellung der Leukobasen des Triphenylmethans durch Condensation der aromatischen Amine mit hochsiedenden Formiaten mehrwerthiger Alkohole. Die Ameisenester des Glycols, des Glycerins, des Erythrits oder des Mannits

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 1804 (1894). — [2]) D. R.-P. Nr. 66 511 vom 28. Januar 1892. — [3]) D. R.-P. Nr. 61 815 vom 29. Mai 1891.

werden sozusagen im status nascendi zur Einwirkung gebracht, indem man die betreffenden Alkohole mit Oxalsäure und den Sulfaten der aromatischen Amine auf 140 bis 150° erhitzt. Die Reaction erfolgt offenbar im Sinne der Gleichung:

$$CH_2O_2 + 3\,C_6H_5.NH_2 = 2\,H_2O + CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}$$

Ein allgemeineres Interesse knüpft sich ferner an die Methoden zur Ueberführung der Leukobasen in die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Als Oxydationsmittel dienen für diesen Zweck Superoxyde, besonders Blei- oder Mangansuperoxyd, zuweilen auch Chloranil. Diese Oxydation verläuft indessen nur bei den aus tertiären Aminen gewonnenen Leukobasen glatt; bei den aus primären und secundären Aminen erhaltenen Condensationsproducten bietet sie Schwierigkeiten.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [1]) haben nun gefunden, daß sich dieselben überwinden lassen, wenn man die Leukokörper in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Methyl- oder Aethylalkohol, Aceton, Methyläthylketon unter Zufügung einer zum Ausfällen des Farbstoffes dienenden Salzlösung, mit den geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. Mangansuperoxyd und einer organischen Säure, behandelt.

Die Oxydation secundärer Leukobasen bewirken die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]), indem sie dieselben zunächst in Nitrosamine verwandeln. Nach der Oxydation kann dann die Nitrosogruppe wieder abgespalten werden, was schon durch bloßes Erwärmen der wässerigen Lösung gelingt. So erhält man aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Phenyl-α-Naphtylamin:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH.C_{10}H_7 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} \qquad CH\begin{cases} C_6H_4.N(NO).C_{10}H_7 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_4.NH.C_{10}H_7 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

Leukobase — Nitrosamin — Farbstoff (Victoriablau).

Zu erwähnen ist hier auch noch, daß seit längerer Zeit die Sulfosäuren des Fuchsins und seiner violetten Derivate unter der Bezeichnung Säurefuchsin oder Fuchsin S, bezw. Säureviolett fabricirt und in den Handel gebracht werden.

Sie können auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

Das Säurefuchsin bereitet man durch Sulfuriren der Rosanilinbase mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin [3]). Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Es wird durch freie Mineralsäuren, im Gegensatze zum gewöhnlichen Fuchsin, nicht verändert, und hat deshalb als Säurefarbstoff in der Wollenfärberei eine umfassende Anwendung gefunden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70 905 vom 20. Decbr. 1892; Nr. 72 032 vom 2. März 1893. — [2]) D. R.-P. Nr. 66 712 vom 14. Octbr. 1891. — [3]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 2096 vom 16. December 1877; E. Jacobsen, D. R.-P. Nr. 8764 vom 1. März 1879.

Auch das gewöhnliche Methylviolett läßt sich sulfuriren; die Operation scheint indessen Schwierigkeiten zu haben und besser zu gelingen, wenn man die Leukobase sulfurirt und dann oxydirt. Größere Bedeutung als die so zu erhaltenden Körper haben die Sulfosäuren der benzylirten Violette. Einen Farbstoff dieser Art stellt man z. B. durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit Benzylmethylanilin und Sulfuriren des erhaltenen Productes dar [1]). Für den Farbstoff wird die Formel

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.CH_3.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases}$$

angegeben [2]). — Eine andere Marke Säureviolett wird durch Condensation von Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure und Oxydation der so entstandenen Leukoverbindung dargestellt [3]). Ihre Zusammensetzung dürfte der Formel

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3Na \end{cases}$$

entsprechen. — Ein neueres Patent derselben Firma [4]) beschreibt eine Anzahl ähnlicher und analog zu erhaltender violetter Säurefarbstoffe.

Eine ganze Reihe ähnlicher Farbstoffe erhielten ferner L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [5]) beispielsweise in folgender Art: Aethylbenzylanilinsulfosäure und Dimethylanilin werden in Gegenwart von 50 proc. Schwefelsäure mit Formaldehyd condensirt. Entsprechend der oben angegebenen Formulirung der Säureviolette wird man für diesen Proceß die folgende Gleichung aufstellen können:

$$CH_2O + C_6H_5.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.N(CH_3)_2$$
$$= CH_2\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases} + H_2O.$$

Das Condensationsproduct wird dann gemeinsam z. B. mit Benzyläthylanilinsulfosäure durch Bichromat oxydirt; die Farbstoffbildung dürfte in folgendem Sinne verlaufen:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases} + C_6H_5.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.$$
$$SO_3H + O_2 = HO.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases} + H_2O.$$

---

[1]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 27789 v. 18. Decbr. 1883; Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 31560 vom 24. April 1884. — [2]) Schultz-Julius' Tabellen, II. Aufl., S. 85. — [3]) Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. Nr. 50782 vom 9. April 1889. — [4]) D. R.-P. Nr. 73126 vom 29. April 1893. — [5]) D. R.-P. Nr. 62339 vom 30. December 1890; Nr. 65733 vom 8. Januar 1891.

Dieser Körper wäre mit dem oben formulirten Säureviolett identisch. Es ist aber zu bemerken, daß die Stellung der Sulfogruppen nicht sicher erwiesen ist, da die Aethylbenzylanilinsulfosäure, statt der oben angenommenen, auch die folgende Formel

$$C_6H_4.SO_3H.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_5$$

besitzen könnte.

Durch Variation der Componenten einerseits schon bei der Formaldehydcondensation, andererseits bei der Bildung der Farbstoffe läßt sich eine große Mannigfaltigkeit erzielen. Die Producte werden unter der Bezeichnung Formylviolett verschiedener Marken geliefert.

Durch Einführung von Phenylgruppen an Stelle der Alkyle werden rothblaue Farbstoffe erhalten, z. B.:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \\ C_6H_4.N.C_2H_5.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases}$$

Hierher gehören auch einige violette Säurefarbstoffe, welche die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit den Sulfosäuren der Alkylbenzylaniline, bezw. des Dibenzylanilins und Oxydation der zunächst gebildeten Leukokörper erhielten. Die Patentbeschreibung hebt besonders hervor, daß die Sulfogruppe im Benzylreste stehen muß, wonach die Bildung der Leukoverbindungen folgendermaßen zu formuliren wäre:

$$HO.CH\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \end{cases} + C_6H_5.NR.CH_2.C_6H_4.SO_3H$$

$$= CH\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases} + H_2O;$$

die Farbstoffe:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR.CH_2.C_6H_4.SO_3H \end{cases}$$

Dieselbe Firma [2]) bereitet durch Condensation von alkylirten Diamidobenzhydrolen mit alkylirten Metanilsäurederivaten Leukosulfosäuren, welche bei der Oxydation violette Farbstoffsulfosäuren liefern:

$$HO.CH\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \end{cases} + C_6H_4.SO_3H.NR_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_3.SO_3H.NR_2 \end{cases} + H_2O$$

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_3.NR_2.SO_3H \end{cases} + O = HO.C\begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_3.NR_2.SO_3H \end{cases}$$

---

[1]) D. R.-P. Nr. 69 654 vom 14. October 1891. — [2]) D. R.-P. Nr. 68 291 v. 14. October 1891; Nr. 68 865 v. 18. Mai 1892.

Dieselben zeichnen sich durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien aus, was auf die Anwesenheit der in Metastellung zum Amidorest befindlichen Sulfogruppe zurückgeführt wird. Sie färben Wolle in saurem Bade blau. — Die Metanilsäure hat bisher wohl nur zur Darstellung von Azofarbstoffen (Metanilgelb) Verwendung gefunden.

Die Sulfosäuren des Triphenyl-p-Rosanilins wurden bisher durch Sulfuriren des Diphenylaminblaus (s. S. 669) oder des durch Einwirkung von Anilin auf p-Rosanilin entstehenden Triphenyl-p-Rosanilins erhalten. Producte des ersteren Ursprungs kamen als Bayrischblau verschiedener Marken in den Handel; der nach der zweiten Methode erhaltene Farbstoff geht als Methylblau, Methylwasserblau u. s. w.

Die Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel [1]) hat kürzlich die Trisulfosäure des Triphenyl-p-Rosanilins dadurch erhalten, daß sie 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Diphenylaminsulfosäure zu einem Diphenylmethanderivat condensirte und dieses dann gemeinsam mit einem dritten Molekül Diphenylaminsulfosäure oxydirte. Die Reactionen dürften im Sinne der folgenden Gleichungen verlaufen:

$$CH_2O + 2\,C_6H_4.SO_3H.NH.C_6H_5$$
$$= CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O$$

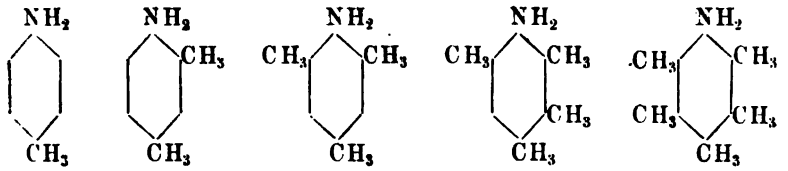
$$CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + C_6H_4.SO_3H.NH.C_6H_5 + O_2$$
$$= HO.C\left\langle\begin{matrix} C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.SO_3H.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Auch hier bleibt aber die Stellung der Sulfogruppen zunächst zweifelhaft. — Beide Reactionen lassen sich in einer Operation ausführen. Die Farbsäure bildet ein bronzeglänzendes, in heißem Wasser leicht mit prachtvoll blauer Farbe lösliches Pulver, welches Seide, Wolle und tannirte Baumwolle wie Methylblau — mit dem es vielleicht identisch ist — anfärbt. Derselbe Farbstoff wird auch erhalten, wenn man 2 Mol. Diphenylaminsulfosäure mit 1 Mol. Methyldiphenylaminsulfosäure gemeinsam oxydirt. Der Vorgang entspricht der Methylviolettbildung durch Oxydation von Dimethylanilin.

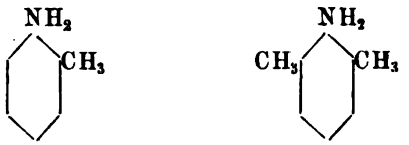
Wie schon bemerkt, hat der gewöhnliche Fuchsinproceß nennenswerthe Fortschritte während der letzten Jahre nicht gemacht [2]). Dagegen sind zu

[1]) D. R.-P. Nr. 73 092 vom 18. Juni 1892; Nr. 73 178 vom 15. Juli 1892. — [2]) Zu erwähnen wäre hier ein Vorschlag von L. Cassella und Co. in Frankfurt a. M. (D. R.-P. Nr. 67 128 vom 9. Juni 1891; Nr. 63 464 vom 11. August 1891), nach welchem die Farbstoffausbeute durch Zusatz von Methylschwefelsäure zur Fuchsinschmelze sehr verbessert werden soll; arbeitet man in geschlossenen Gefäßen, so läßt sich zu diesem Zwecke auch Methylalkohol verwenden. Diese Zusätze sollen offenbar den für die Reaction erforderlichen Methankohlenstoff liefern.

seiner wissenschaftlichen Erforschung einige Untersuchungen ausgeführt worden, welche eine kurze Erwähnung verdienen. Rosenstiehl u. Gerber[1]) haben die Homologen des Anilins auf ihre Fähigkeit zur Fuchsinbildung geprüft, und theilen sie nach ihrem Verhalten bei der Oxydation in drei Gruppen: Basen der ersten Gruppe nennen sie diejenigen, welche für sich allein mit Arsensäure behandelt, kein Fuchsin liefern, wohl aber bei gleichzeitiger Oxydation mit Anilin. Es sind die Körper:



Die Basen der zweiten Gruppe geben gleichfalls für sich kein Fuchsin, wohl aber, wenn man 2 Mol. derselben mit 1 Mol. einer Base der ersten Gruppe zusammen mit Arsensäure oxydirt:



Die Basen der dritten Gruppe geben weder für sich allein, noch mit einer Base der ersten Kategorie zusammen oxydirt einen fuchsinartigen Farbstoff; es sind:

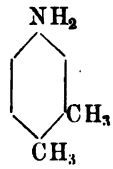
Die Basen der ersten Gruppe sind dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die p-Stellung zur Amidgruppe durch Methylgruppen besetzt ist, während sie bei denen der zweiten und dritten Gruppe frei ist. Da in den Rosanilinen alle drei Amidgruppen die p-Stellung zum Methankohlenstoff einnehmen, so ist das Verhalten der ersten und zweiten Basengruppe ohne Weiteres verständlich. Von den drei Aminmolekülen, welche zum Aufbau des Rosanilinmoleküls dienen, muß eines bereits ein zum Amid in p-Stellung befindliches Kohlenstoffatom enthalten, während die beiden anderen die p-Stellung eben für den Eingriff dieses Kohlenstoffatoms frei haben müssen. Der letzteren Bedingung genügen aber die Basen der dritten Gruppe ebenso wie diejenigen der zweiten Gruppe, und wenn sie zur Fuchsinbildung in Gemeinschaft mit denen der ersten Gruppe trotzdem nicht fähig sind, so muß der Grund hierfür in einem bis dahin unbekannten Einfluß gesucht werden.

---

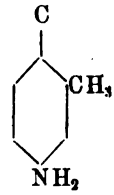
[1]) Ann. chim. phys. [6]. 2, 331 (1884).

Ein Blick auf die vorstehenden Formeln zeigt nun, daß bei den Basen der zweiten Gruppe die Methyle in Orthostellung zum Stickstoff stehen, bei denen der dritten aber in der Metastellung. Während also die Methylgruppe in o-Stellung zum Stickstoff für die Rosanilinbildung kein Hinderniß ist, scheint die Metastellung diesen Proceß unmöglich zu machen.

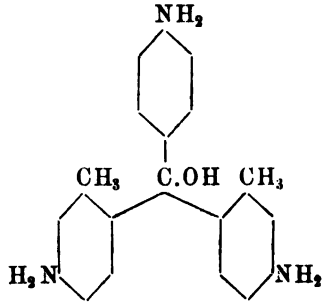
In neuerer Zeit hat nun E. Nölting[1]) diesen Gegenstand aufgenommen und dabei die Ergebnisse von Rosenstiehl und Gerber bestätigt, dieselben aber noch erweitert. Er fand u. a., daß auch das unsymmetrische o-Xylidin



mit einer Base mit freier p- und m-Stellung ein Fuchsin giebt, also in die erste Gruppe gehört. Eine Methylgruppe in m-Stellung zum NH_2 würde bei der Bildung eines Triamidotriphenylmethanfarbstoffes, bei welcher der Methankohlenstoff zum NH_2 die p-Stellung einnimmt, zu jenem in die o-Stellung treten müssen:

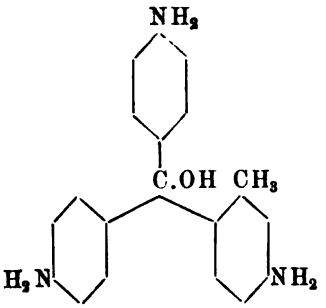


Es ergiebt sich also der sonderbare Schluß, daß Rosaniline, welche in zwei Benzolkernen Methyl in m-Stellung zum Stickstoff, resp. in o-Stellung zum Methankohlenstoff enthalten würden, wie

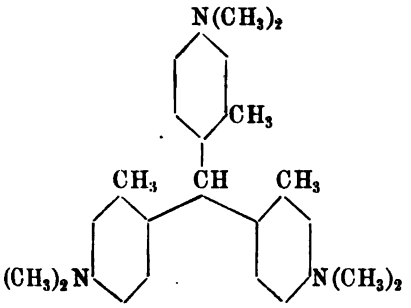


nicht darstellbar sind, während der einmalige Eintritt dieser Gruppirung der Farbstoffbildung keinen Eintrag thut, wie das Beispiel des unsymmetrischen o-Xylidins beweist. Dieses giebt bei der Oxydation mit Anilin oder o-Tolnidin reichlich Fuchsin:

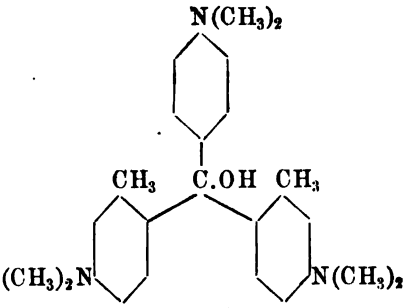
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 2573 (1889); 24, 553 (1891).



Diese Gesetzmäßigkeit wurde auch bei andern Reactionen, welche zu Fuchsinfarbstoffen führen, bestätigt gefunden. Sie erstreckt sich aber auffallenderweise nicht auf die am Stickstoff alkylirten Farbstoffkörper. So wird durch Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethyl-m-Toluidin ein Hexamethyltriamidotritolylmethan erhalten, welches durch Oxydation in einen blauen Farbstoff von ausgezeichnetem Färbevermögen übergeht:



Leukokörper



Farbbase

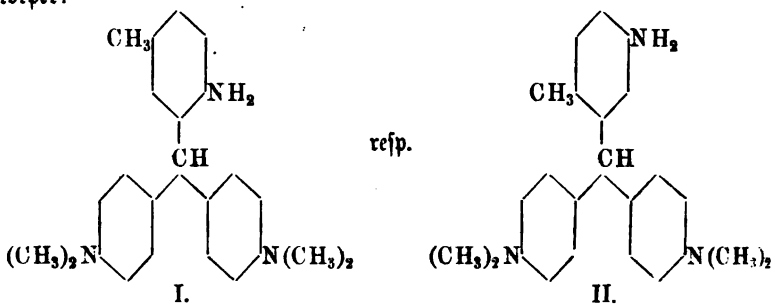
Nölting[1]) hat ferner auch das Verhalten des Tetramethyldiamidobenzhydrols zu parasubstituirten Aminen studirt. Die Farbstoffbildung mittelst dieses Körpers ist oben besprochen worden; sie erfolgt im Allgemeinen, gleich den ähnlichen Condensationsvorgängen, so daß der Kohlenstoff der Carbinolgruppe zu den Amidgruppen in die p-Stellung tritt. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die p-substituirten Amine dieser Condensation zugänglich sind, und es fragte sich, ob der Eingriff des Kohlenstoffs dann in der o- oder m-Stellung erfolgen würde. Nach den bekannten Analogien sollte man das Erstere erwarten; es hat sich aber herausgestellt, daß beide Fälle eintreten können: o-Derivate bilden sich, wenn man in salzsaurer Lösung arbeitet, m-Derivate, wenn man in Gegenwart eines großen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure arbeitet. So condensirt sich das Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Toluidin nach der Gleichung:

---

[1]) In Gemeinschaft mit Polonowsky und v. Skawinsky, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3126, 3136 (1891).

$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_4.CH_3.NH_2 = CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_3.CH_3.NH_2\end{cases} + H_2O,$$

und es entstehen je nach den Versuchsbedingungen die beiden isomeren Leukokörper:



Der Körper I. oxydirt sich direct nicht glatt, läßt sich aber, wenn er vorher acetylirt wird, in einen sehr blaugrünen Farbstoff überführen; II. giebt ohne Weiteres durch Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. — Ueber m-Amido und m-Oxyfarbstoffe der Triphenylmethanreihe s. w. u. (Patentblau.)

Nölting hat noch einige weitere Beobachtungen gemacht, welche für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe von Interesse sind[1]). Das Tetramethyltriamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_3\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

welches durch Reduction des p-Nitromalachitgrüns erhalten wird, liefert bei der Oxydation einen rothvioletten Farbstoff; wird es aber vorher acetylirt:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH.C_2H_3O\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

so geht es, wie schon E. und O. Fischer fanden, durch Oxydation in einen grünen Farbstoff vom Typus des Malachitgrüns über. Die acetylirte Amidogruppe verhält sich also hinsichtlich der Farbstoffbildung nicht anders als ein Wasserstoffatom, und die oben formulirte Leukobase ist nicht mit einem Triamido-, sondern mit einem Diamidotriphenylmethan zu vergleichen. — Denselben Erfolg hat die Ueberführung der Amidgruppe in den Chinolinring. Unterwirft man das Tetramethyl-p-Leukanilin der Skraup'schen Reaction, so gelangt man zu einem Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan:

$$CH\begin{cases}C_9H_6N\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

[1]) l. c. 2581.

welches bei der Oxydation gleichfalls keinen violetten, sondern einen blaugrünen Farbstoff liefert. Ein technisches Interesse besitzt derselbe nicht, da er sehr wenig lichtbeständig ist.

Von Interesse für die Kenntniß der Rosanilinbildung nach dem Nitrobenzolverfahren ist eine Beobachtung von M. Lange[1]), welcher fand, daß die Anwendung von Chlornitrobenzol an Stelle des gewöhnlichen Nitrobenzols ebenfalls nur Fuchsin liefert, nicht aber ein Chlorderivat desselben. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daß das Nitrobenzol bei dem technischen Processe nur die Rolle eines Oxydationsmittels spielt, und daß sein Benzolkern nicht an der Fuchsinbildung Theil nimmt. Wendet man Nitrotoluol, Nitroxylol ꝛc. an, so betheiligen sich diese nur insofern an der Triphenylmethansynthese, als ihre Methylgruppen das zur Bildung des Carbinols erforderliche Kohlenstoffatom liefern.

Eine gewisse Verwandtschaft mit dem Nitrobenzolprocesse hat ein Vorschlag von H. Baum, welcher das durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Anilin entstehende p-Nitrobenzylanilin[2]):

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2Cl + H_2N . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_5 + HCl$$

zum Ausgangspunkte der Fuchsinbereitung macht. Die Methode, welche keine praktisch befriedigenden Ergebnisse liefert, wurde bereits oben (S. 1349) besprochen.

C. Eberhardt und Ad. Welter[3]) haben die von ihnen aufgefundene Rosanilinsynthese mittelst der Methylendiimidbasen (siehe oben S. 1360) zur systematischen Darstellung einer Reihe von Homologen des p-Rosanilins benutzt, und sind dabei zu Ergebnissen von allgemeinerem Interesse gelangt. Sie formuliren dieselben folgendermaßen:

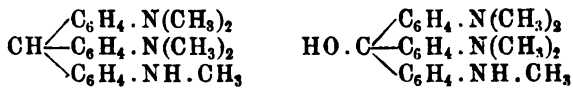
„Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem p-Rosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekannten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück, in dem Maße, als die Tolylgruppen zurücktreten. — Die tolylreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr ins bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr ins Gelbliche, eine Erscheinung, die in den technisch gebotenen Pro-

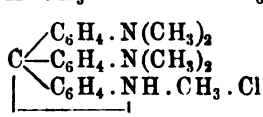
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1918 (1885). — [2]) Strakosch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1056 (1873). — [3]) Ibid. 27, 1815 (1894).

ducten oft nicht so ins Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin, enthalten."

Veranlassung zu neueren Untersuchungen hat auch das durch Oxydation des Dimethylanilins entstehende Methylviolett gegeben. Wie früher in diesem Werke näher entwickelt wurde [1]), hatten E. und O. Fischer die Base des Methylvioletts als Pentamethyl-p-Rosanilin betrachtet, dessen Leukoverbindung demnach als Pentamethyl-p-Leukanilin:



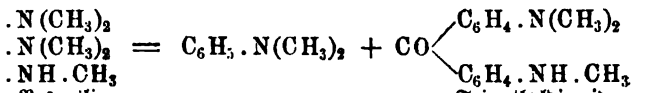


Eine Einwendung gegen diese Auffassung ist schon von E. und O. Fischer selbst erhoben worden; sie hatten nämlich gefunden, daß bei weiterer Methylirung des Violetts mit Chlormethyl direct eine normale Ammoniumverbindung — Methylgrün — entsteht, während man, wenn in der Violettbase eine Imidgruppe enthalten ist, zunächst die Substitution ihres Wasserstoffatoms durch Methyl erwarten sollte. — Dieser Zweifel wurde durch neuere Versuche von O. Fischer und L. German [2]) bestärkt, welche fanden, daß das Reductionsproduct des Methylvioletts sich weder acetyliren oder benzoyliren, noch methyliren läßt. Dieser Körper konnte daher gleichfalls nicht wohl als Pentamethylderivat angesehen werden, sondern es ergab sich der Schluß, daß sowohl das Methylviolett, als seine Leukobase sechs Methylgruppen enthalten müßte. — Inzwischen hatte H. Wichelhaus [3]) eine eingehende Untersuchung des violetten Farbstoffes begonnen, welcher durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin entsteht [4]), und es hat sich dabei herausgestellt — wie schon O. Fischer und L. German vermutheten —, daß die Base dieses Violetts mit dem aus dem gewöhnlichen Methylviolett zu isolirenden Hexamethyl-p-Rosanilin identisch ist. Zugleich aber zeigte sich, daß das Methylviolett keineswegs ein einheitlicher Körper ist, und die nähere Untersuchung ergab als Bestandtheile desselben das Pentamethyl- und Hexamethyl-p-Rosanilin [5]). Ersteres ist eine amorphe Base, welche auch nicht krystallisirbare Salze bildet; das letztere dagegen ist sowohl in freiem Zustande, wie in seinen Salzen mit hervorragendem Krystallisationsvermögen begabt. Es ist die Base des früher besprochenen, mittelst Kohlenoxychlorid bereiteten Krystallvioletts, mit welchem, wie A. W. Hofmann [6]) gezeigt hat, auch der aus Chlorameisen-

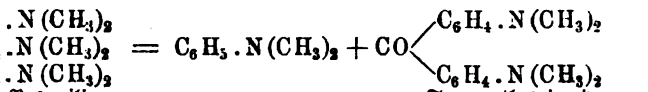
---

[1]) S. 683 ff. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 706 (1883). — [3]) Ibid. 14, 1952 (1881); 16, 2005, 3044 (1883). — [4]) Dieses Werk S. 945. — [5]) O. Fischer und G. Körner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2904 (1883). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 767 (1885).

äther und Dimethylanilin bereitete Farbstoff übereinstimmt. Genaue Krystallmessungen sind von Hofmann[1]) und von H. Wichelhaus[2]) mitgetheilt worden. Beide Basen sind dann später von Wichelhaus[3]) noch dadurch näher charakterisirt worden, daß er ihre Spaltung mit Salzsäure studirte. Sie zerfallen durch anhaltendes Kochen mit dieser Säure im Sinne der folgenden Gleichungen:

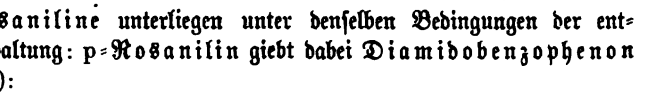


Pentamethyl-p-Rosanilin — Trimethyldiamidobenzophenon

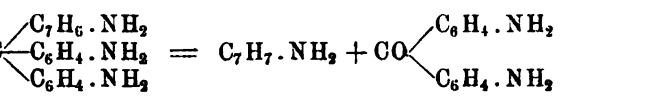


Hexamethyl-p-Rosanilin — Tetramethyldiamidobenzophenon.

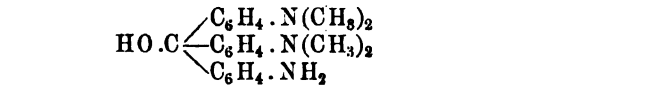
Die Rosaniline unterliegen unter denselben Bedingungen der entsprechenden Spaltung: p-Rosanilin giebt dabei Diamidobenzophenon und Anilin[4]):



während das gewöhnliche Fuchsin in dasselbe Diamidoketon und o-Toluidin zerfällt:



O. Fischer und G. Körner[5]) weisen darauf hin, daß jetzt drei „homologe" Methylviolette bekannt sind, nämlich die beiden im gewöhnlichen Methylviolett enthaltenen penta- und hexamethylirten Rosaniline, und das durch Reduction des p-Nitromalachitgrüns zu erhaltene Tetramethyl-p-Rosanilin:



Den Proceß der Methylviolettbildung erläutern sie mit folgenden Worten: „Ein Molekül Dimethylanilin verliert durch Oxydation ein Methyl, letzteres bewirkt die Verkettung von drei unveränderten Molekülen Dimethylanilin zum Hexaproduct, gleichzeitig finden jedoch noch andere Condensationsvorgänge statt. Das abgespaltene Methyl, resp. die daraus entstehende Ameisensäure, oder auch Kohlensäure, vermag auch z. B. mit 2 Mol. Dimethylanilin, sowie mit dem gebildeten Monomethylanilin in Reaction zu treten. Die Entstehungsweise des

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 767 (1885). — [2]) Ibid. 1270. — [3]) Ibid. 19, 107 (1886). — [4]) Ibid. 22, 988 (1889). — [5]) loc. cit.

Pentamethyl-p-Rosanilins findet so ihre Erklärung. — Es ist wohl sicher, daß bei dem Violettproceß auch noch andere homologe Violetts gebildet werden. Eine Combination von Methan mit einem Dimethylanilin und 2 Mol. Monomethylanilin würde zu einem isomeren Tetramethylviolett führen können u. s. w. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß man aus reinem Dimethylanilin, je nach der Oxydation, bald rothe, bald blaue Violetts erhält... Der bisherige Violettproceß kann daher im Princip kein idealer genannt werden. Der Techniker stellt sich mit großer Sorgfalt zunächst reines Dimethylanilin her, um nachher diese Substanz durch Oxydation wieder in Monomethylanilin, oder gar in Anilin zu verwandeln."

Ferner sei noch ein von O. Fischer und G. Körner angegebenes Mittel erwähnt, um nachzuweisen, ob ein Violett vollständig methylirt ist oder nicht. Dasselbe beruht auf der bereits oben erwähnten Beobachtung, daß alkylirte Rosaniline durch Acetylirung einer Amidgruppe den violetten Farbstoffcharakter verlieren und in Körper vom Typus des Malachitgrüns übergehen (S. 1368). Nur die unvollständig alkylirten Farbstoffe sind aber der Einführung der Acetylgruppe zugänglich. Man braucht daher nur eine kleine Probe des zu untersuchenden Methylvioletts mit etwas Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron zu erwärmen und einen Tropfen der mit Wasser verdünnten Lösung auf Fließpapier zu bringen. Eine grüne Umrahmung des violetten Kerns zeigt dann sofort an, daß das Violett „niedere Homologe" des Hexamethylvioletts, d. h. unvollständig methylirte Rosaniline enthält.

Von Interesse für die Theorie der Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen sind auch einige Versuche, welche Ch. Lauth[1]) mit den drei isomeren Dimethylamidobenzoësäuren, $C_6H_4.COOH.N(CH_3)_2$ anstellte. Die o-Verbindung giebt durch Oxydation mit Kupferchlorid oder Chloranil — im Sinne der Methylviolettbildung — ein rothviolettes Product, aus welchem eine Tetramethylrosanilintricarbonsäure:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_3.COOH.NH_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

isolirt werden konnte. — Durch Condensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol entsteht eine Leukobase, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in violettblaue Hexamethylrosanilincarbonsäure übergeht; mit Benzaldehyd ein blauer Farbstoff:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Die p-Säure giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe; mit Benzaldehyd und ähnlichen Körpern läßt sie sich dagegen condensiren, liefert aber dabei nur carboxylfreie Farbstoffe, und zwar dieselben, welche aus dem Dimethylanilin entstehen. Die in der p-Stellung zu der basischen Gruppe be-

[1]) Compt. rend. 117, 581.

findliche Carboxylgruppe wird also bei diesen Condensationsprocessen als Kohlensäure abgespalten, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_4.COOH.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O + 2CO_2$$

indem sie durch den gleichfalls in die p-Stellung tretenden Methankohlenstoff verdrängt wird. Diese Beobachtungen erinnern an die bei den Azofarbstoffen gemachten Erfahrungen [1]). — Bei der Metasäure fehlt die Fähigkeit, Farbstoffe zu liefern, fast völlig.

m-p-Derivate des Triphenylmethans. Gruppe des Patentblaus. Oben wurden die Condensationen der nitrirten Benzaldehyde mit aromatischen Aminen und deren technische Bedeutung näher besprochen. Es wurde betont, daß nur der p-Nitrobenzaldehyd zur Synthese von Rosanilinderivaten führen kann. Der viel leichter zugängliche m-Nitrobenzaldehyd, welcher bei der Nitrirung des Bittermandelöls als Hauptproduct auftritt, giebt zwar bei der Condensation mit Dimethylanilin ein m-Nitromalachitgrün, und ein anderes Derivat desselben wurde oben kurz als Guineagrün BV aufgeführt; ferner sahen wir, daß seine Condensation mit Anilin und die darauf folgende Amidirung zu einem Pseudoleukanilin führt, welches durch Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Aber diese Reactionen hatten zu einer weitgehenden technischen Verwendung keinen Anlaß gegeben. — In neuerer Zeit hat nun A. Hermann im Laboratorium der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning einen Weg erschlossen, welcher, vom m-Nitrobenzaldehyd ausgehend, zur Entdeckung einer großen Reihe zum Theil sehr wichtiger Farbstoffe geführt hat [2]). Dieselben lassen sich auf die beiden Typen:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \end{cases} \quad \text{und} \quad HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \end{cases}$$

zurückführen. In den Patentbeschreibungen sind sie als „grüne und blaugrüne Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe" bezeichnet, und in der That können sie als m-substituirte Malachitgrüne aufgefaßt werden. Offenbar ist aber der besondere Charakter dieser Körper durch die in Metastellung befindliche Hydroxyl- bezw. Amidgruppe bedingt, und sie stellen daher eine Farbstoffklasse für sich dar. Die amidirten Derivate sind mit entsprechenden Gliedern der Rosanilinreihe stellungsisomer, z. B.:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} \qquad HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

Base des Tetramethylvioletts — Base des m-Amidomalachitgrüns

[1]) Siehe Kap. Azofarbstoffe, S. 1267 f. — [2]) D. R.-P. Nr. 46384 vom 18. August 1888; Nr. 48523 vom 13. October 1888; Nr. 50286 vom 28. März 1889; Nr. 50293 vom 12. April 1889; Nr. 50440 vom 30. Mai 1889; Nr. 55621 vom 13. Juni 1890; Nr. 74014 vom 6. Juni 1893.

Diese Körper stehen aber in ihren färbenden Eigenschaften dem Malachitgrün bedeutend näher, als den Rosanilinderivaten. Der Eintritt einer NH_2- oder OH-Gruppe in ein gefärbtes Derivat des Diamidotriphenylmethans bringt demnach eine sehr bedeutende Veränderung hervor, wenn er in der p-Stellung zum Methankohlenstoff erfolgt; dagegen nur eine viel geringfügigere, wenn er die Metastellung betrifft. In diesem Sinne könnte man die Gruppe des Patentblaus auch der Reihe der Malachitgrünfarbstoffe einordnen.

Die Leukobasen der m-amidirten Farbstoffe werden erhalten, indem man den m-Nitrobenzaldehyd zunächst mit 2 Mol. eines tertiären aromatischen Amins condensirt, z. B.:

$$m\text{-}C_6H_4.NO_2.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} + H_2O$$

und die so erhaltenen Verbindungen amidirt:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p). \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

Man verwandelt dieselben in sehr echte Säurefarbstoffe, indem man sie sulfurirt und die Leukosulfosäuren darauf oxydirt, oder man kann sie auch umgekehrt zuerst oxydiren, und die so gebildeten basischen Farbstoffe sulfuriren.

Zur Darstellung der m-hydroxylirten Leukokörper kann man zwei Wege einschlagen: entweder bereitet man zuerst die eben erwähnten Amidoleukobasen und führt deren Amidogruppe durch salpetrige Säure in Hydroxyl über:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} \longrightarrow CH\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

oder man amidirt und diazotirt zuerst den m-Nitrobenzaldehyd:

$$m\text{-}C_6H_4.NO_2.CHO \longrightarrow m\text{-}C_6H_4.NH_2.CHO \longrightarrow m\text{-}C_6H_4.OH.CHO$$

und condensirt den so erhaltenen m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen:

$$m\text{-}C_6H_4.OH.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} + H_2O.$$

Aus diesen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mit Superoxyden gewonnen. — Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfuriren der Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Farbstoffe selbst. In den angeführten Patentschriften ist eine sehr große Zahl von Farbstoffen dieser Klasse beschrieben, welche man erhält indem man verschiedene tertiäre Basen mit m-Amido- resp. m-Oxybenzaldehyd condensirt. Auch kann man das Thema noch dadurch variiren, daß man zur Condensation 2 Mol. verschiedener Amine verwendet. Die Bildung der Leukobasen:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 (m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_7H_7)_2 \end{cases} \quad \text{bezw.} \quad CH\begin{cases} C_6H_4 . OH (m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_7H_7)_2 \end{cases}$$

erfolgt z. B., indem man den betreffenden Aldehyd mit je 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Dibenzylanilin combinirt; diejenige der Leukobasen:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 (m) \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_2H_5 \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_7H_7 \end{cases} \quad \text{bezw.} \quad CH\begin{cases} C_6H_4 . OH (m) \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_2H_5 \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_7H_7 \end{cases}$$

durch Condensation mit 1 Mol. Methyläthylanilin und 1 Mol. Methylbenzylanilin u. s. f.

Eine weitere Vergrößerung des Gebietes beruht auf der Einführung von Alkoholradicalen in die Amidgruppe der m-amidirten Farbstoffe bezw. deren Leukobasen, z. B.:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH . CH_3 (m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases} \qquad CH\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 (m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Natürlich kann auch hier durch Veränderung der Alkyle eine große Mannigfaltigkeit erzielt werden, z. B.:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH . CH_3 (m) \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_2H_5 \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_2H_5 \end{cases} \text{ ꝛc.}$$

Es hat sich aber ferner gezeigt, daß auch die m-Chlorderivate des Malachitgrüns und der analogen Farbstoffe in Form ihrer Sulfosäuren zu echten blaugrünen Säurefarbstoffen führen [1]). Reine, nur in der m-Stellung chlorirte Leukobasen dieser Reihe lassen sich nach den früher bekannten Methoden nicht darstellen. Der für diesen Zweck erforderliche m-Chlorbenzaldehyd entsteht zwar nach H. Müller [2]) durch Chloriren von Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink oder andern wasserentziehenden Mitteln; er ist aber anscheinend sehr schwer im reinen Zustande zu erhalten. — Dagegen kann man die m-amidirten Leukobasen der besprochenen Farbstoffe in die entsprechenden Chlorderivate überführen, indem man die Amidogruppe nach der Methode von Sandmeyer [3]) oder von Gattermann [4]) durch Chlor ersetzt. Diese Methoden beruhen darauf, daß man die Amidokörper zuerst diazotirt und sie dann entweder mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (Sandmeyer) oder mit „molekularem Kupfer", erhalten durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub (Gattermann) behandelt. Die Wirkungsweise der Kupferpräparate kann als eine Contacterscheinung bezeichnet werden, deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist:

$$R . N{=}N . Cl = RCl + N_2.$$

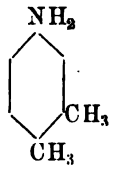
Die Anwendung dieser Reactionen auf die hier in Frage kommenden Körper führt z. B. zu folgenden neuen Verbindungen:

---

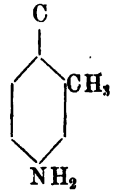
[1]) D. R.-P. Nr. 55 621 vom 13. Juni 1890. — [2]) D. R.-P. Nr. 30 329 vom 12. Juni 1883; Nr. 33 064 vom 6. Mai 1884. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 1633 (1884). — [4]) Ibid. 23, 1218 (1890).

Ein Blick auf die vorstehenden Formeln zeigt nun, daß bei den Basen der zweiten Gruppe die Methyle in Orthostellung zum Stickstoff stehen, bei denen der dritten aber in der Metastellung. Während also die Methylgruppe in o-Stellung zum Stickstoff für die Rosanilinbildung kein Hinderniß ist, scheint die Metastellung diesen Proceß unmöglich zu machen.

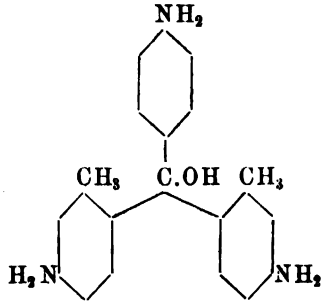
In neuerer Zeit hat nun E. Nölting [1]) diesen Gegenstand aufgenommen und dabei die Ergebnisse von Rosenstiehl und Gerber bestätigt, dieselben aber noch erweitert. Er fand u. a., daß auch das unsymmetrische o-Xylidin



mit einer Base mit freier p- und m-Stellung ein Fuchsin giebt, also in die erste Gruppe gehört. Eine Methylgruppe in m-Stellung zum NH_2 würde bei der Bildung eines Triamidotriphenylmethanfarbstoffes, bei welcher der Methankohlenstoff zum NH_2 die p-Stellung einnimmt, zu jenem in die o-Stellung treten müssen:

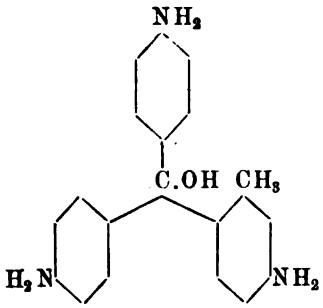


Es ergiebt sich also der sonderbare Schluß, daß Rosaniline, welche in zwei Benzolkernen Methyl in m-Stellung zum Stickstoff, resp. in o-Stellung zum Methankohlenstoff enthalten würden, wie

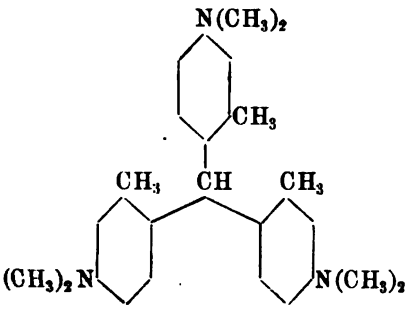


nicht darstellbar sind, während der einmalige Eintritt dieser Gruppirung der Farbstoffbildung keinen Eintrag thut, wie das Beispiel des unsymmetrischen o-Xylidins beweist. Dieses giebt bei der Oxydation mit Anilin oder o-Toluidin reichlich Fuchsin:

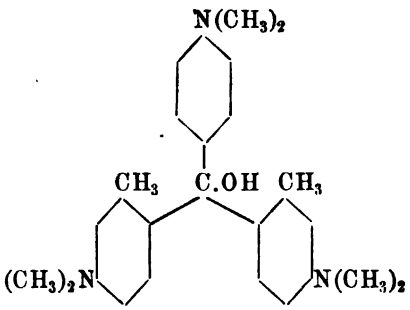
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 2573 (1889); 24, 553 (1891).



Diese Gesetzmäßigkeit wurde auch bei andern Reactionen, welche zu Fuchsinfarbstoffen führen, bestätigt gefunden. Sie erstreckt sich aber auffallenderweise nicht auf die am Stickstoff alkylirten Farbstoffkörper. So wird durch Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethyl-m-Toluidin ein Hexamethyltriamidotritolylmethan erhalten, welches durch Oxydation in einen blauen Farbstoff von ausgezeichnetem Färbevermögen übergeht:



Leukokörper



Farbbase

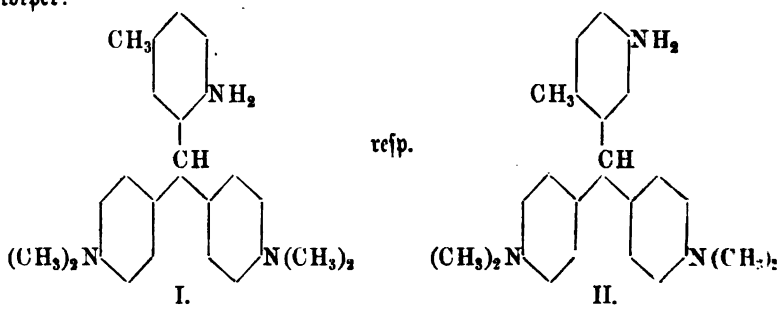
Nölting[1]) hat ferner auch das Verhalten des Tetramethyldiamidobenzhydrols zu parasubstituirten Aminen studirt. Die Farbstoffbildung mittelst dieses Körpers ist oben besprochen worden; sie erfolgt im Allgemeinen, gleich den ähnlichen Condensationsvorgängen, so daß der Kohlenstoff der Carbinolgruppe zu den Amidgruppen in die p-Stellung tritt. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die p-substituirten Amine dieser Condensation zugänglich sind, und es fragte sich, ob der Eingriff des Kohlenstoffs dann in der o- oder m-Stellung erfolgen würde. Nach den bekannten Analogien sollte man das Erstere erwarten; es hat sich aber herausgestellt, daß beide Fälle eintreten können: o-Derivate bilden sich, wenn man in salzsaurer Lösung arbeitet, m-Derivate, wenn man in Gegenwart eines großen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure arbeitet. So condensirt sich das Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Toluidin nach der Gleichung:

---

[1]) In Gemeinschaft mit Polonowsky und v. Skawinsky, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3126, 3136 (1891).

$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_4.CH_3.NH_2 = CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_3.CH_3.NH_2\end{cases} + H_2O,$$

und es entstehen je nach den Versuchsbedingungen die beiden isomeren Leukokörper:



Der Körper I. oxydirt sich direct nicht glatt, läßt sich aber, wenn er vorher acetylirt wird, in einen sehr blaugrünen Farbstoff überführen; II. giebt ohne Weiteres durch Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. — Ueber m-Amido und m-Oxyfarbstoffe der Triphenylmethanreihe s. w. u. (Patentblau.)

Nölting hat noch einige weitere Beobachtungen gemacht, welche für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe von Interesse sind[1]). Das Tetramethyltriamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_3\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

welches durch Reduction des p-Nitromalachitgrüns erhalten wird, liefert bei der Oxydation einen rothvioletten Farbstoff; wird es aber vorher acetylirt:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH.C_2H_3O\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

so geht es, wie schon E. und O. Fischer fanden, durch Oxydation in einen grünen Farbstoff vom Typus des Malachitgrüns über. Die acetylirte Amidogruppe verhält sich also hinsichtlich der Farbstoffbildung nicht anders als ein Wasserstoffatom, und die oben formulirte Leukobase ist nicht mit einem Triamido-, sondern mit einem Diamidotriphenylmethan zu vergleichen. — Denselben Erfolg hat die Ueberführung der Amidgruppe in den Chinolinring. Unterwirft man das Tetramethyl-p-Leukanilin der Skraup'schen Reaction, so gelangt man zu einem Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan:

$$CH\begin{cases}C_9H_6N\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

[1]) l. c. 2581.

welches bei der Oxydation gleichfalls keinen violetten, sondern einen blaugrünen Farbstoff liefert. Ein technisches Interesse besitzt derselbe nicht, da er sehr wenig lichtbeständig ist.

Von Interesse für die Kenntniß der Rosanilinbildung nach dem Nitrobenzolverfahren ist eine Beobachtung von M. Lange[1]), welcher fand, daß die Anwendung von Chlornitrobenzol an Stelle des gewöhnlichen Nitrobenzols ebenfalls nur Fuchsin liefert, nicht aber ein Chlorderivat desselben. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daß das Nitrobenzol bei dem technischen Processe nur die Rolle eines Oxydationsmittels spielt, und daß sein Benzolkern nicht an der Fuchsinbildung Theil nimmt. Wendet man Nitrotoluol, Nitroxylol ꝛc. an, so betheiligen sich diese nur insofern an der Triphenylmethansynthese, als ihre Methylgruppen das zur Bildung des Carbinols erforderliche Kohlenstoffatom liefern.

Eine gewisse Verwandtschaft mit dem Nitrobenzolprocesse hat ein Vorschlag von H. Baum, welcher das durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Anilin entstehende p-Nitrobenzylanilin[2]):

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2Cl + H_2N . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_5 + HCl$$

zum Ausgangspunkte der Fuchsinbereitung macht. Die Methode, welche keine praktisch befriedigenden Ergebnisse liefert, wurde bereits oben (S. 1349) besprochen.

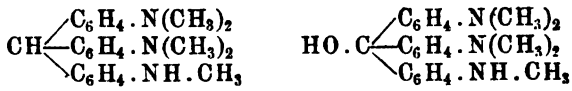
C. Eberhardt und Ad. Welter[3]) haben die von ihnen aufgefundene Rosanilinsynthese mittelst der Methylendiimidbasen (siehe oben S. 1360) zur systematischen Darstellung einer Reihe von Homologen des p-Rosanilins benutzt, und sind dabei zu Ergebnissen von allgemeinerem Interesse gelangt. Sie formuliren dieselben folgendermaßen:

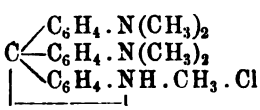
„Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem p-Rosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekannten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück, in dem Maße, als die Tolylgruppen zurücktreten. — Die tolylreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr ins bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr ins Gelbliche, eine Erscheinung, die in den technisch gebotenen Pro-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1918 (1885). — [2]) Strakosch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1056 (1873). — [3]) Ibid. 27, 1815 (1894).

ducten oft nicht so ins Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin, enthalten."

Veranlassung zu neueren Untersuchungen hat auch das durch Oxydation des Dimethylanilins entstehende Methylviolett gegeben. Wie früher in diesem Werke näher entwickelt wurde[1]), hatten E. und O. Fischer die Base des Methylvioletts als Pentamethyl-p-Rosanilin betrachtet, dessen Leukoverbindung demnach als Pentamethyl-p-Leukanilin:





Eine Einwendung gegen diese Auffassung ist schon von E. und O. Fischer selbst erhoben worden; sie hatten nämlich gefunden, daß bei weiterer Methylirung des Violetts mit Chlormethyl direct eine normale Ammoniumverbindung — Methylgrün — entsteht, während man, wenn in der Violettbase eine Imidgruppe enthalten ist, zunächst die Substitution ihres Wasserstoffatoms durch Methyl erwarten sollte. — Dieser Zweifel wurde durch neuere Versuche von O. Fischer und L. German[2]) bestärkt, welche fanden, daß das Reductionsproduct des Methylvioletts sich weder acetyliren oder benzoyliren, noch methyliren läßt. Dieser Körper konnte daher gleichfalls nicht wohl als Pentamethylderivat angesehen werden, sondern es ergab sich der Schluß, daß sowohl das Methylviolett, als seine Leukobase sechs Methylgruppen enthalten müßte. — Inzwischen hatte H. Wichelhaus[3]) eine eingehende Untersuchung des violetten Farbstoffes begonnen, welcher durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin entsteht[4]), und es hat sich dabei herausgestellt — wie schon O. Fischer und L. German vermutheten —, daß die Base dieses Violetts mit dem aus dem gewöhnlichen Methylviolett zu isolirenden Hexamethyl-p-Rosanilin identisch ist. Zugleich aber zeigte sich, daß das Methylviolett keineswegs ein einheitlicher Körper ist, und die nähere Untersuchung ergab als Bestandtheile desselben das Pentamethyl- und Hexamethyl-p-Rosanilin[5]). Ersteres ist eine amorphe Base, welche auch nicht krystallisirbare Salze bildet; das letztere dagegen ist sowohl in freiem Zustande, wie in seinen Salzen mit hervorragendem Krystallisationsvermögen begabt. Es ist die Base des früher besprochenen, mittelst Kohlenoxychlorid bereiteten Krystallvioletts, mit welchem, wie A. W. Hofmann[6]) gezeigt hat, auch der aus Chlorameisen-

---

[1]) S. 683 ff. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 706 (1883). — [3]) Ibid. 14, 1952 (1881); 16, 2005, 3044 (1883). — [4]) Dieses Werk S. 945. — [5]) O. Fischer und G. Körner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2904 (1883). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 767 (1885).

äther und Dimethylanilin bereitete Farbstoff übereinstimmt. Genaue Krystallmessungen sind von Hofmann[1]) und von H. Wichelhaus[2]) mitgetheilt worden. Beide Basen sind dann später von Wichelhaus[3]) noch dadurch näher charakterisirt worden, daß er ihre Spaltung mit Salzsäure studirte. Sie zerfallen durch anhaltendes Kochen mit dieser Säure im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.NH.CH_3\end{cases} = C_6H_5.N(CH_3)_2 + CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.NH.CH_3\end{cases}$$

Pentamethyl-p-Rosanilin — Trimethyldiamidobenzophenon

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} = C_6H_5.N(CH_3)_2 + CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Hexamethyl-p-Rosanilin — Tetramethyldiamidobenzophenon.

Die Rosaniline unterliegen unter denselben Bedingungen der entsprechenden Spaltung: p-Rosanilin giebt dabei Diamidobenzophenon und Anilin[4]):

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} = C_6H_5.NH_2 + CO\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

während das gewöhnliche Fuchsin in dasselbe Diamidoketon und o-Toluidin zerfällt:

$$HO.C\begin{cases}C_7H_6.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} = C_7H_7.NH_2 + CO\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

O. Fischer und G. Körner[5]) weisen darauf hin, daß jetzt drei „homologe" Methylviolette bekannt sind, nämlich die beiden im gewöhnlichen Methylviolett enthaltenen penta- und hexamethylirten Rosaniline, und das durch Reduction des p-Nitromalachitgrüns zu erhaltene Tetramethyl-p-Rosanilin:

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

Den Proceß der Methylviolettbildung erläutern sie mit folgenden Worten: „Ein Molekül Dimethylanilin verliert durch Oxydation ein Methyl, letzteres bewirkt die Verkettung von drei unveränderten Molekülen Dimethylanilin zum Hexaproduct, gleichzeitig finden jedoch noch andere Condensationsvorgänge statt. Das abgespaltene Methyl, resp. die daraus entstehende Ameisensäure, oder auch Kohlensäure, vermag auch z. B. mit 2 Mol. Dimethylanilin, sowie mit dem gebildeten Monomethylanilin in Reaction zu treten. Die Entstehungsweise des

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 767 (1885). — [2]) Ibid. 1270. — [3]) Ibid. 19, 107 (1886). — [4]) Ibid. 22, 988 (1889). — [5]) loc. cit.

Pentamethyl-p-Rosanilins findet so ihre Erklärung. — Es ist wohl sicher, daß bei dem Violettproceß auch noch andere homologe Violetts gebildet werden. Eine Combination von Methan mit einem Dimethylanilin und 2 Mol. Monomethylanilin würde zu einem isomeren Tetramethylviolett führen können u. s. w. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß man aus reinem Dimethylanilin, je nach der Oxydation, bald rothe, bald blaue Violetts erhält... Der bisherige Violettproceß kann daher im Princip kein idealer genannt werden. Der Techniker stellt sich mit großer Sorgfalt zunächst reines Dimethylanilin her, um nachher diese Substanz durch Oxydation wieder in Monomethylanilin, oder gar in Anilin zu verwandeln."

Ferner sei noch ein von O. Fischer und G. Körner angegebenes Mittel erwähnt, um nachzuweisen, ob ein Violett vollständig methylirt ist oder nicht. Dasselbe beruht auf der bereits oben erwähnten Beobachtung, daß alkylirte Rosaniline durch Acetylirung einer Amidgruppe den violetten Farbstoffcharakter verlieren und in Körper vom Typus des Malachitgrüns übergehen (S. 1368). Nur die unvollständig alkylirten Farbstoffe sind aber der Einführung der Acetylgruppe zugänglich. Man braucht daher nur eine kleine Probe des zu untersuchenden Methylvioletts mit etwas Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron zu erwärmen und einen Tropfen der mit Wasser verdünnten Lösung auf Fließpapier zu bringen. Eine grüne Umrahmung des violetten Kerns zeigt dann sofort an, daß das Violett „niedere Homologe" des Hexamethylvioletts, d. h. unvollständig methylirte Rosaniline enthält.

Von Interesse für die Theorie der Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen sind auch einige Versuche, welche Ch. Lauth[1]) mit den drei isomeren Dimethylamidobenzoësäuren, $C_6H_4.COOH.N(CH_3)_2$ anstellte. Die o-Verbindung giebt durch Oxydation mit Kupferchlorid oder Chloranil — im Sinne der Methylviolettbildung — ein rothviolettes Product, aus welchem eine Tetramethylrosanilintricarbonsäure:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_3.COOH.NH_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

isolirt werden konnte. — Durch Condensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol entsteht eine Leukobase, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in violettblaue Hexamethylrosanilincarbonsäure übergeht; mit Benzaldehyd ein blauer Farbstoff:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \\ C_6H_3.COOH.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Die p-Säure giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe; mit Benzaldehyd und ähnlichen Körpern läßt sie sich dagegen condensiren, liefert aber dabei nur carboxylfreie Farbstoffe, und zwar dieselben, welche aus dem Dimethylanilin entstehen. Die in der p-Stellung zu der basischen Gruppe be-

[1]) Compt. rend. 117, 581.

findliche Carboxylgruppe wird also bei diesen Condensationsprocessen als Kohlensäure abgespalten, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_4.COOH.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O + 2CO_2$$

indem sie durch den gleichfalls in die p-Stellung tretenden Methankohlenstoff verdrängt wird. Diese Beobachtungen erinnern an die bei den Azofarbstoffen gemachten Erfahrungen [1]). — Bei der Metasäure fehlt die Fähigkeit, Farbstoffe zu liefern, fast völlig.

m-p-Derivate des Triphenylmethans. Gruppe des Patentblaus. Oben wurden die Condensationen der nitrirten Benzaldehyde mit aromatischen Aminen und deren technische Bedeutung näher besprochen. Es wurde betont, daß nur der p-Nitrobenzaldehyd zur Synthese von Rosanilinderivaten führen kann. Der viel leichter zugängliche m-Nitrobenzaldehyd, welcher bei der Nitrirung des Bittermandelöls als Hauptproduct auftritt, giebt zwar bei der Condensation mit Dimethylanilin ein m-Nitromalachitgrün, und ein anderes Derivat desselben wurde oben kurz als Guineagrün BV aufgeführt; ferner sahen wir, daß seine Condensation mit Anilin und die darauf folgende Amidirung zu einem Pseudoleukanilin führt, welches durch Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Aber diese Reactionen hatten zu einer weitgehenden technischen Verwendung keinen Anlaß gegeben. — In neuerer Zeit hat nun A. Hermann im Laboratorium der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning einen Weg erschlossen, welcher, vom m-Nitrobenzaldehyd ausgehend, zur Entdeckung einer großen Reihe zum Theil sehr wichtiger Farbstoffe geführt hat [2]). Dieselben lassen sich auf die beiden Typen:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \end{cases} \quad \text{und} \quad HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \\ C_6H_4.N(Alk)_2(p) \end{cases}$$

zurückführen. In den Patentbeschreibungen sind sie als „grüne und blaugrüne Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe" bezeichnet, und in der That können sie als m-substituirte Malachitgrüne aufgefaßt werden. Offenbar ist aber der besondere Charakter dieser Körper durch die in Metastellung befindliche Hydroxyl- bezw. Amidgruppe bedingt, und sie stellen daher eine Farbstoffklasse für sich dar. Die amidirten Derivate sind mit entsprechenden Gliedern der Rosanilinreihe stellungsisomer, z. B.:

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} \qquad HO.C\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

Base des Tetramethylvioletts — Base des m-Amidomalachitgrüns

[1]) Siehe Kap. Azofarbstoffe, S. 1267 f. — [2]) D. R.-P. Nr. 46384 vom 18. August 1888; Nr. 48523 vom 13. October 1888; Nr. 50286 vom 28. März 1889; Nr. 50293 vom 12. April 1889; Nr. 50440 vom 30. Mai 1889; Nr. 55621 vom 13. Juni 1890; Nr. 74014 vom 6. Juni 1893.

Diese Körper stehen aber in ihren färbenden Eigenschaften dem Malachitgrün bedeutend näher, als den Rosanilinderivaten. Der Eintritt einer NH_2- oder OH-Gruppe in ein gefärbtes Derivat des Diamidotriphenylmethans bringt demnach eine sehr bedeutende Veränderung hervor, wenn er in der p-Stellung zum Methankohlenstoff erfolgt; dagegen nur eine viel geringfügigere, wenn er die Metastellung betrifft. In diesem Sinne könnte man die Gruppe des Patentblaus auch der Reihe der Malachitgrünfarbstoffe einordnen.

Die Leukobasen der m-amidirten Farbstoffe werden erhalten, indem man den m-Nitrobenzaldehyd zunächst mit 2 Mol. eines tertiären aromatischen Amins condensirt, z. B.:

$$m\text{-}C_6H_4.NO_2.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.NO_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} + H_2O$$

und die so erhaltenen Verbindungen amidirt:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p). \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

Man verwandelt dieselben in sehr echte Säurefarbstoffe, indem man sie sulfurirt und die Leukosulfosäuren darauf oxydirt, oder man kann sie auch umgekehrt zuerst oxydiren, und die so gebildeten basischen Farbstoffe sulfuriren.

Zur Darstellung der m-hydroxylirten Leukokörper kann man zwei Wege einschlagen: entweder bereitet man zuerst die eben erwähnten Amidoleukobasen und führt deren Amidogruppe durch salpetrige Säure in Hydroxyl über:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} \longrightarrow CH\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases}$$

oder man amidirt und diazotirt zuerst den m-Nitrobenzaldehyd:

$$m\text{-}C_6H_4.NO_2.CHO \longrightarrow m\text{-}C_6H_4.NH_2.CHO \longrightarrow m\text{-}C_6H_4.OH.CHO$$

und condensirt den so erhaltenen m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen:

$$m\text{-}C_6H_4.OH.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2(p) \end{cases} + H_2O.$$

Aus diesen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mit Superoxyden gewonnen. — Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfuriren der Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Farbstoffe selbst. In den angeführten Patentschriften ist eine sehr große Zahl von Farbstoffen dieser Klasse beschrieben, welche man erhält indem man verschiedene tertiäre Basen mit m-Amido- resp. m-Oxybenzaldehyd condensirt. Auch kann man das Thema noch dadurch variiren, daß man zur Condensation 2 Mol. verschiedener Amine verwendet. Die Bildung der Leukobasen:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2(m)\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(C_7H_7)_2\end{cases}\quad \text{bezw.}\quad CH\begin{cases}C_6H_4.OH(m)\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(C_7H_7)_2\end{cases}$$

erfolgt z. B., indem man den betreffenden Aldehyd mit je 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Dibenzylanilin combinirt; diejenige der Leukobasen:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2(m)\\C_6H_4.N.CH_3.C_2H_5\\C_6H_4.N.CH_3.C_7H_7\end{cases}\quad \text{bezw.}\quad CH\begin{cases}C_6H_4.OH(m)\\C_6H_4.N.CH_3.C_2H_5\\C_6H_4.N.CH_3.C_7H_7\end{cases}$$

durch Condensation mit 1 Mol. Methyläthylanilin und 1 Mol. Methylbenzylanilin u. s. f.

Eine weitere Vergrößerung des Gebietes beruht auf der Einführung von Alkoholradicalen in die Amidgruppe der m-amidirten Farbstoffe bezw. deren Leukobasen, z. B.:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH.CH_3(m)\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}\qquad CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2(m)\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Natürlich kann auch hier durch Veränderung der Alkyle eine große Mannigfaltigkeit erzielt werden, z. B.:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH.CH_3(m)\\C_6H_4.N.CH_3.C_2H_5\\C_6H_4.N.CH_3.C_2H_5\end{cases}\text{ ꝛc.}$$

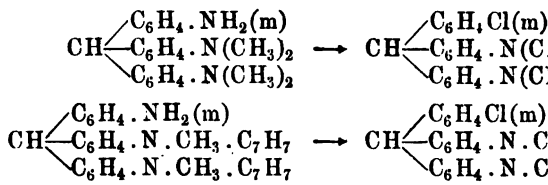
Es hat sich aber ferner gezeigt, daß auch die m-Chlorderivate des Malachitgrüns und der analogen Farbstoffe in Form ihrer Sulfosäuren zu echten blaugrünen Säurefarbstoffen führen [1]). Reine, nur in der m-Stellung chlorirte Leukobasen dieser Reihe lassen sich nach den früher bekannten Methoden nicht darstellen. Der für diesen Zweck erforderliche m-Chlorbenzaldehyd entsteht zwar nach H. Müller [2]) durch Chloriren von Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink oder andern wasserentziehenden Mitteln; er ist aber anscheinend sehr schwer im reinen Zustande zu erhalten. — Dagegen kann man die m-amidirten Leukobasen der besprochenen Farbstoffe in die entsprechenden Chlorderivate überführen, indem man die Amidogruppe nach der Methode von Sandmeyer [3]) oder von Gattermann [4]) durch Chlor ersetzt. Diese Methoden beruhen darauf, daß man die Amidokörper zuerst diazotirt und sie dann entweder mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (Sandmeyer) oder mit „molekularem Kupfer", erhalten durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub (Gattermann) behandelt. Die Wirkungsweise der Kupferpräparate kann als eine Contacterscheinung bezeichnet werden, deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist:

$$R.N{=}N.Cl = RCl + N_2.$$

Die Anwendung dieser Reactionen auf die hier in Frage kommenden Körper führt z. B. zu folgenden neuen Verbindungen:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 55 621 vom 13. Juni 1890. — [2]) D. R.-P. Nr. 30 329 vom 12. Juni 1883; Nr. 33 064 vom 6. Mai 1884. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 1633 (1884). — [4]) Ibid. 23, 1218 (1890).



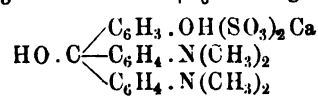
Der für die Darstellung dieser Farbstoffe erforderliche m-Nitrobenzaldehyd ist schon vor geraumer Zeit von Bertagnini[1]) durch Nitriren des Bittermandelöls erhalten worden. Die Nitrirung des Benzaldehyds ist dann von verschiedenen Seiten untersucht worden[2]). Dabei hat sich zunächst herausgestellt, daß bei dieser Operation in der That die m-Verbindung als Hauptproduct entsteht, daß aber zugleich immer eine kleine Menge o-Nitrobenzaldehyd gebildet wird (Rudolph). Am besten verfährt man, nach Friedländer und Henriques, in folgender Weise: Man trägt den Benzaldehyd langsam in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure, wobei die Temperatur 30 bis 35° nicht überschreiten darf. Man erhält so leicht aus 100 Thln. Bittermandelöl 100 bis 105 Thle. festen, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn vollständig reinen m-Nitrobenzaldehyd, neben 20 bis 25 Thln. öliger Producte, welche den o-Nitrobenzaldehyd enthalten. Nach Ehrlich soll man besser die Temperatur während der Nitrirung nicht über 5° steigen lassen.

Zur Gewinnung von o-Nitrobenzaldehyd eignen sich die von den Krystallen abgepreßten Oele nicht.

Die Ueberführung des m-Nitrobenzaldehyds in m-Oxybenzaldehyd geschieht durch Reduction zu m-Amidobenzaldehyd, $C_6H_4.NH_2.CHO$, Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung.

Betreffs der Darstellung der Leukobasen, ihrer Oxydation zu den Farbstoffen, und der Ueberführung in Sulfosäuren, welche nichts Außergewöhnliches darbieten, sei auf die angeführten Patentschriften verwiesen.

Von den zahlreichen, nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffen sei hier die Marke „Patentblau superfein extra B. N." etwas näher charakterisirt[3]). Ihre Darstellung erfolgt durch Condensation von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin, Amidirung des Condensationsproductes, Austausch der Amidgruppe gegen Hydroxyl mittelst salpetriger Säure, Sulfuriren der so gewonnenen m-Oxyleukobase, Oxydation der Leukosulfosäure und Ueberführung in das Calciumsalz. Die Formel des Farbstoffes ist:

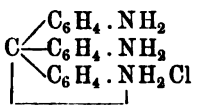


[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 79, 260 (1851). — [2]) Ed. Lippmann u. J. Hawliczek, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 1463 (1876); Ch. Rudolph, ibid. 13, 310, 1880; O. Widman, ibid. 676; P. Friedländer und R. Henriques, ibid. 14, 2801 (1881); A. Ehrlich, ibid. 15, 2009 (1882). — [3]) Schultz-Julius' Tabellen, S. 75.

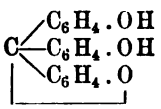
Derselbe bildet ein kupferrothes oder blaues Pulver, welches in Wasser sehr leicht mit blauer Farbe löslich ist; in Alkohol löst es sich nur wenig. Wolle färbt es grünlich blau. — Einige nähere Angaben über Patentblau machte A. Lehne[1]), welcher in seiner Zeitschrift auch zahlreiche, mit diesen Farbstoffen erzeugte Färbeproben veröffentlicht hat. Aus denselben ersieht man, daß die verschiedenen Marken Patentblau sich sowohl allein, als in Mischung mit anderen Farbstoffen zur Erzeugung von Olive- und Modetönen verwenden lassen. Die Färbung auf Wolle geschieht ähnlich wie mit anderen Säurefarbstoffen; beispielsweise erhält man ein grünliches Lichtblau auf Zephyrgarn, indem man auf je 10 kg Garn 300 g Patentblau und 1300 g Weinsteinpräparat (saures Natriumsulfat) anwendet und in einer Stunde ausfärbt[2]). — Die Färbungen zeichnen sich durch bedeutende Echtheit gegen Seife und Soda aus, dagegen ist die Walkechtheit eine mäßige. Auch gegen Kupfer sind die Färbungen empfindlich, weshalb die Anwendung von Gefäßen aus diesem Metall zu vermeiden ist.

Neuerdings haben die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning gefunden, daß die Körper der Patentblaugruppe durch Oxydation in neue Producte übergehen, welche Wolle in saurem Bade sehr gleichmäßig indigblau bis grünblau färben und sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Licht und Luft auszeichnen[3]). Es werden besonders die sulfurirten Producte verwendet; ihre Oxydation erfolgt in wässeriger Lösung mittelst Eisenoxydsalzen, Chromsäure oder ähnlich wirkender Agentien bei Siedehitze. — Ueber die Constitution dieser oxydirten Farbstoffe ist noch nichts bekannt. Einer derselben geht unter der Marke „Cyanin B“.

Die im Vorstehenden besprochenen Farbstoffe repräsentiren theilweise dadurch einen besonderen Typus von Triphenylmethankörpern, daß sie neben den alkylirten Amidogruppen die Hydroxylgruppe enthalten. Abgesehen von der m-Stellung der letzteren, können sie daher ihren Platz im System zwischen der Gruppe des Rosanilins und der des Aurins finden:



salzsaures p-Rosanilin



Aurin.

Es sind nun in neuerer Zeit noch verschiedene andere Farbstoffgruppen dargestellt worden, welche ihrer Bildungsweise und Constitution nach eine ähnliche Stellung einnehmen. So entstehen durch Condensation von Diamidobenzhydrol resp. dessen Alkylderivaten mit Phenolen und Naphtolen, sowie mit deren Sulfon- und Carbonsäuren zunächst Leukoverbindungen:

---

[1]) Lehne's Färberzeitung, Jahrg. 1889/90, S. 10. — [2]) Ibid. S. 35. — [3]) D. R.-P. Nr. 60 961, vom 21. April 1891; Nr. 61 478 vom 6. Mai 1891.

$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_{10}H_7.OH = CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_{10}H_6.OH\end{cases} + H_2O.$$

Bei der Oxydation gehen dieselben in Farbstoffe über [1]); der oben formulirte Leukokörper giebt offenbar die Verbindung:

$$C\begin{cases}C_{10}H_6.OH\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl.\end{cases}$$

Der α-Naphtolkörper färbt Wolle für sich oder mit Chrombeize blau; die β-Naphtolverbindung grün. Mit Salicylsäure wird ein auf chromgebeizte Wolle rothviolett färbendes Product erhalten u. s. f. Uebrigens lassen sich die alkylirten Amidobenzhydrole auch mit den Sulfosäuren des Naphtalins combiniren, wobei indessen Verbindungen vom Typus des Leukomalachitgrüns entstehen:

$$HO.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_{10}H_7.SO_3H$$

$$= CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_{10}H_6.SO_3H\end{cases} + H_2O.$$

Ferner wurden theils amidirte, theils hydroxylirte Triphenylmethanfarbstoffe erhalten durch Condensation von Pyrogallol mit den Amidoderivaten des Benzophenons in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure [2]):

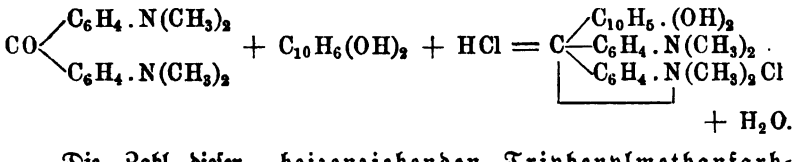
$$CO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + C_6H_3(OH)_3 + HCl = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(OH)_3\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases} + H_2O.$$

Der Proceß vollzieht sich in wässeriger Lösung. Die Condensationsproducte fungiren, in Folge der in ihnen vorhandenen Amidgruppe, als basische Farbstoffe, und lassen sich daher auf der mit Tannin und Brechweinstein behandelten Pflanzenfaser fixiren. Andererseits bilden sie mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Lacke, und können deshalb auch nach Art der Alizarinfarbstoffe zum Färben und Bedrucken der Baumwolle, unter Mitanwendung von Aluminium-, Eisen- oder Chrombeizen verwendet werden. Die letztere Fähigkeit ist offenbar an das Vorhandensein mehrerer in o-Stellung befindlicher Hydroxylgruppen geknüpft. — Die erzielten Färbungen wechseln, je nach

[1]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 58 483 vom 22. August 1890; Nr. 58 969 vom 30. August 1890; Nr. 60 606 vom 11. September 1890; Nr. 66 072 vom 14. August 1891; Nr. 67 429 vom 6. October 1891; Nr. 72 898 vom 26. November 1892. — [2]) Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel, D. R.-P. Nr. 58 689 vom 28. December 1890; Nr. 61 326 vom 3. Januar 1891; Nr. 64 946 vom 25. April 1891.

den angewandten Beizen, von braun bis violett, und sind durch große Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet.

Violette, blaue und grüne „beizenziehende" Farbstoffe, welche offenbar ebenfalls in diese Reihe gehören, entstehen ferner durch Combination von Tetramethyl- oder Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Pyrogallol, mit (1,2), (2,3) und (2,7)-Dioxynaphtalin unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid [1]). Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

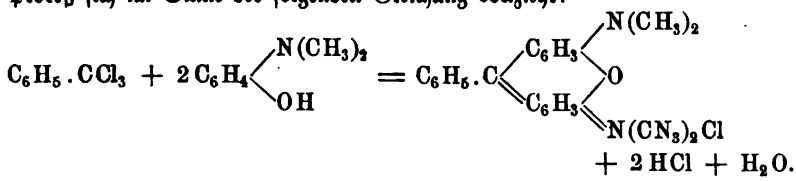


$$CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_{10}H_6(OH)_2 + HCl = C\begin{cases}C_{10}H_5.(OH)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases} + H_2O.$$

Die Zahl dieser „beizenziehenden Triphenylmethanfarbstoffe" ist in den letzten Jahren mehrfach vergrößert worden. Mehrere derselben werden von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld als Chromviolett, Chromblau, Chromgrün u. s. w. in den Handel gebracht, und werden, wie diese Bezeichnungen andeuten, mittelst Chrombeizen fixirt; sie können zur Färberei der Wolle und auch im Kattundruck verwendet werden.

Rosamine.

Unter diesem Namen beschrieben K. Heumann und H. Rey [2]) eine Reihe von rothen, gelb fluorescirenden Farbstoffen, welche sich nach Bildung und Eigenschaften den früher besprochenen Pyroninen an die Seite stellen. Die Genannten erhielten sie durch Condensation von Benzotrichlorid mit alkylirten m-Amidophenolen. Es ist wohl unzweifelhaft, daß der Proceß sich im Sinne der folgenden Gleichung vollzieht:

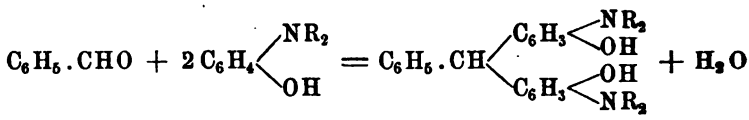


$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\OH\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\O\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2Cl\end{cases}\end{cases} + 2\,HCl + H_2O.$$

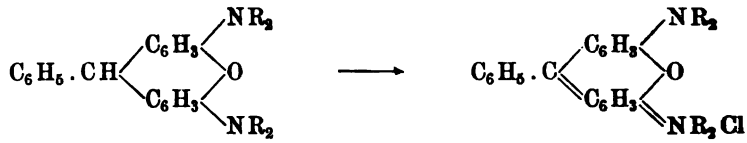
Anscheinend dieselben Körper erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) durch Einwirkung aromatischer Aldehyde auf m-Amidophenole und weitere Behandlung der zunächst gebildeten Leukobasen genau im Sinne der oben erörterten Pyroninbereitung:

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 59 868 vom 27. Januar 1891. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 3001 (1889); Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 56 018 vom 17. Mai 1889. In diesem Patente werden die Farbstoffe als Benzorhodamine bezeichnet. — [3]) D. R.-P. Nr. 62 574 vom 11. April 1889.

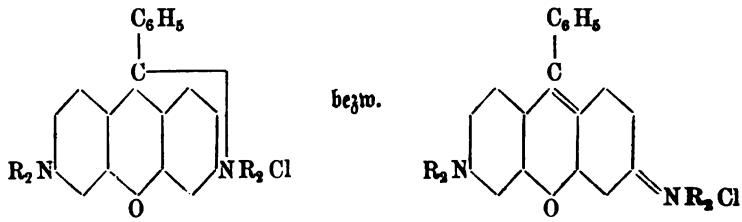


und ferner Wasserabspaltung und darauf folgende Oxydation:



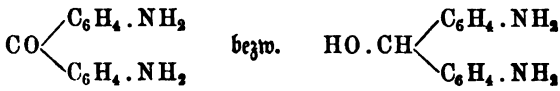
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) haben, im Anschlusse an ihr später zu besprechendes Rhodaminpatent, die Rosamine vom Resorcinbenzeïn aus dargestellt. Dieser, aus Benzotrichlorid und Resorcin entstehende Körper wird mit Phosphorpentachlorid in ein Chlorid übergeführt, und in diesem das Chlor durch die Reste aliphatischer oder aromatischer Amine ersetzt.

Die nähere Constitution der Rosamine, welche sich nach dem Vorstehenden als phenylirte Pyronine oder Pyronine der Triphenylmethanreihe darstellen, entspricht offenbar den folgenden Symbolen:



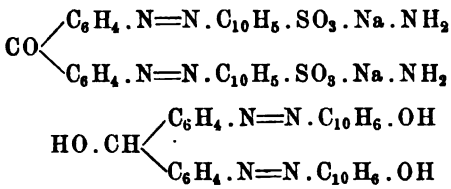
Azofarbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe[2]).

Die Amidgruppen der basischen Di- und Triphenylmethanderivate lassen sich diazotiren, und die so gebildeten Diazokörper können, wie die einfacher constituirten Verbindungen dieser Art, mit Phenolen sowie mit deren Sulfon- oder Carboxylderivaten combinirt werden. So wird nach H. Wichelhaus[3]) das durch Spaltung des Fuchsins mit Salzsäure (s. o.) resultirende Diamidobenzophenon, ebenso wie das durch Reduction daraus zu erhaltende Hydrol:



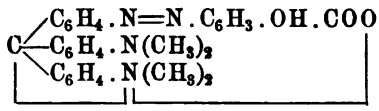
[1]) D. R.-P. Nr. 51 348 vom 27. Juli 1889; Nr. 52 030 vom 27. Juli 1889. — [2]) Siehe auch S. 1225. — [3]) D. R.-P. Nr. 39 958 vom 6. Juli 1886.

durch Diazotiren und Combination mit Aminen und Phenolen in Azofarbstoffe übergeführt, z. B.:



Diese Farbstoffe haben eine technische Bedeutung nicht erlangt; das betreffende Patent ist inzwischen erloschen.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) gehen von der Leukobase des m-Amidomalachitgrüns (S. 1373 ff.) und analogen Verbindungen aus, diazotiren dieselben und combiniren sie mit den üblichen Farbstoffcomponenten, worauf die so entstehenden Azoleukokörper durch Oxydation in die entsprechenden Carbinolfarbstoffe verwandelt werden. Mittelst Salicylsäure wird so ein als Azogrün bezeichneter Farbstoff erhalten, welcher mit Chrom gebeizte Wolle gelblich grün färbt; die Färbung ist walkecht, aber nicht sehr lichtbeständig. Die Zusammensetzung des Azogrüns wird nach G. Schultz und P. Julius [2]) durch die Formel



wiedergegeben, welche eine intramolekulare Salzbildung zwischen einem Dimethylanilin- und dem Salicylsäurerest voraussetzt. Seine Darstellung wird in dem betreffenden Patente folgendermaßen beschrieben:

Die Diazoverbindung von 34,5 kg m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan wird in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 14 kg Salicylsäure in 120 kg Natriumhydrat (33 proc.) und 100 Liter Wasser langsam unter Umrühren eingetragen und das Gemisch 24 Stunden bei 0 bis 4° stehen gelassen; darauf erwärmt man gelinde und filtrirt entweder die abgeschiedene gelbe Azotriphenylmethanleukobase ab, trocknet und oxydirt in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd, oder besser, man übersättigt das direct erhaltene Gemisch nach dem Verdünnen mit Wasser mit 200 kg Salzsäure, wodurch die Azoleukobase leicht in Lösung geht, filtrirt, wenn nöthig, und trägt bei einer Temperatur von 30° C. 84 kg Bleisuperoxyd (Paste 28 proc.) unter Umrühren ein. Die Flüssigkeit wird darauf bis auf ca. 80° erwärmt, der in braunen Flocken ausgeschiedene Farbstoff heiß abfiltrirt und mit heißer Kochsalzlösung gewaschen.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 57 452 vom 16. Novbr. 1889; Nr. 58 572 vom 25. Febr. 1890; Nr. 58 573 vom 31. Jan. 1890; Nr. 58 574 vom 12. April 1890. — [2]) Tabellen S. 75.

Statt des m-Amidomalachitgrüns kann man die analog zusammengesetzten äthylirten, benzylirten Farbbasen u. s. w. verwenden, ferner p-amidirte Verbindungen zum Ausgangspunkte nehmen, und gelangt, indem man auch die anderseitige Componente wechselt, so zu einer beträchtlichen Anzahl von Combinationen. — Das Verfahren kann auch dadurch abgeändert werden, daß man die diazotirten Leukokörper zuerst zu Diazocarbinolen oxydirt — gleichfalls mit Bleisuperoxyd, und diese mit den betreffenden Componenten kuppelt.

Neuerdings hat die Badische Anilin- und Sodafabrik auch die Diazoverbindungen des Fuchsins zur Darstellung ähnlicher Combinationen benutzt [1]). Die meisten der so entstehenden Verbindungen sind ohne technische Bedeutung. Aber die Trisazofarbstoffe, welche mit Salicylsäure sowie mit o-Kresotinsäure erhalten werden, besitzen praktischen Werth, weil sie chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen färben. Dem Salicylsäurefarbstoff ist vermuthlich die Formel

$$HO.C\begin{cases} C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \\ C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.OH.COOH \end{cases}$$

zu ertheilen. — Die gleichfalls verwandte Kresotinsäure dürfte die Verbindung $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$ sein, welche aus o-Kresol mittelst Kohlensäure in entsprechender Weise erhalten wird, wie die Salicylsäure aus Phenol.

Gruppe des Aurins.

Wie schon in den dieses Kapitel einleitenden Bemerkungen erwähnt, ist die technische Bedeutung der gefärbten Hydroxylderivate des Triphenylmethans sehr verringert. Ihre wissenschaftliche Kenntniß hat dagegen mehrfache Bereicherungen erfahren.

Das Benzaurin [2]) aus Benzotrichlorid und Phenol ist nach einer neueren Arbeit von O. Döbner [3]) als das wahre Dioxytriphenylcarbinol

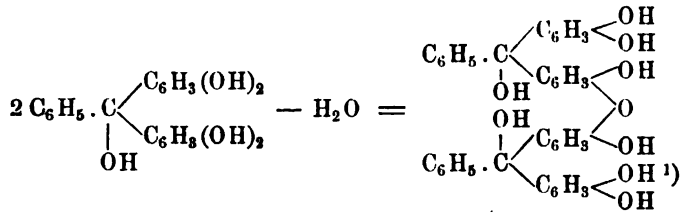
$$HO.C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{cases}$$

zu formuliren, gegenüber der früher (l. c.) angenommenen Anhydridformel.

Für das durch Condensation von Benzotrichlorid und Resorcin entstehende Resorcinbenzeïn wurde schon früher [4]) angegeben, daß dem analysirten Körper die complicirte Formel $C_{38}H_{30}O_9$ zukommt. Er ist offenbar als ein Anhydrid des Tetraoxytriphenylcarbinols aufzufassen, z. B.:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 58893 vom 12. October 1890. — [2]) Dieses Werk S. 789. — [3]) Liebig's Annalen der Chemie 217, 223 (1882). — [4]) Dieses Werk S. 792.



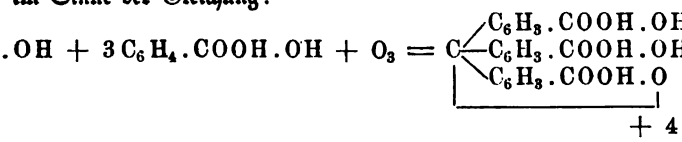
Kürzlich hat G. Cohn[2]) den Körper durch Zusammenschmelzen von Benzoësäure mit Resorcin unter Zusatz von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid erhalten:

$$2\,C_6H_5.COOH + 4\,C_6H_4(OH)_2 = C_{38}H_{30}O_9 + 3\,H_2O.$$

Das Aurin wird nach K. Heumann[3]) in einer Ausbeute von circa 94 Proc. gegenüber der Theorie erhalten, wenn man Phenol und Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Chlorzink oder Aluminiumchlorid in geschlossenen Gefäßen auf etwa 150° erhitzt.

Dem Acetylaurin kommt nach J. Herzig und Th. v. Smoluchowski[4]) die Formel $C_{19}H_{13}O_4(C_2H_3O)_3$ zu; es leitet sich demnach nicht von dem Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$ ab, sondern von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$; durch Abspaltung der Acetylgruppen giebt es aber wieder Aurin.

Sehr zahlreiche Derivate des Aurins wurden von N. Caro[5]) dargestellt. Seine Untersuchung lehnt sich an ein Patent von J. R. Geigy u. Co. in Basel[6]) an, in welchem die Darstellung von Tricarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Kresotinsäure mit Methylalkohol, Formaldehyd, Methylal und anderen Methanderivaten beschrieben wird. Die Reaction erfolgt z. B. im Sinne der Gleichung:



Sie wird bewirkt durch Einbringen von festem Natriumnitrit in eine Lösung von Salicylsäure und Methylalkohol in concentrirter Schwefelsäure, wobei das Nitrit als Oxydationsmittel fungirt. Auch nitrose Schwefelsäure kann für diesen Zweck benutzt werden. Die so erhaltene Aurintricarbonsäure wurde in Form ihres Natrium- oder Ammoniumsalzes unter dem Namen Chromviolett in den Handel gebracht und als beizenziehender Farbstoff für den Kattundruck empfohlen. Durch Condensation von Formaldehyd mit Salicylsäure erhält man ein Zwischenproduct, die Dioxydiphenylmethandicarbonsäure oder Methylendisalicylsäure:

---

[1]) O. Döbner, l. c. 234. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2064 (1893). — [3]) D. R.-P. Nr. 68 976 vom 3. April 1892. — [4]) Monatsh. f. Chem. 15, 85 (1894). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 939, 2671 (1892); 26, 254 (1893). — [6]) D. R.-P. Nr. 49 970 vom 26. Febr. 1889.

$$CH_2O + 2C_6H_4.COOH.OH = CH_2\begin{cases} C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_3.COOH.OH \end{cases} + H_2O$$

und dieses kann zur Darstellung gemischter Aurintricarbonsäuren benutzt werden, wie beispielsweise aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_3.COOH.OH \end{cases} + \underset{\beta\text{-Kresotinsäure}}{C_6H_3.CH_3.COOH.OH} + O_2$$

$$= C\begin{cases} C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_2.CH_3.COOH.O \end{cases} + 2H_2O.$$

Man kann auch ein Zwischenproduct aus β-Kresotinsäure darstellen, und dies gemeinsam mit Salicylsäure oxydiren, auch sonst die Combinationen in vielfacher Weise variiren, und gelangt so zu einer ganzen Reihe von Farbstoffen, welche sich mit Chromoxyd zu Lacken vereinigen, deren Farbenton sich mit steigendem Molekulargewicht vertieft.

N. Caro hat die Reaction nun auf eine ganze Anzahl aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie auch auf die Phenole ausgedehnt, und stellte so zahlreiche Farbstoffe dar, von denen hier die folgenden als typische Beispiele angeführt werden mögen. Das Aurin selbst erhielt er durch Oxydation von p-Dioxydiphenylmethan und Phenol:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{cases} + C_6H_5.OH + O_2 = C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \end{cases} + 2H_2O;$$

durch Erhitzen von Pyrogallol mit Ameisensäure und Zinkchlorid dagegen ein Hexaoxyaurin:

$$CH_2O_2 + 3C_6H_3(OH)_3 + O = C\begin{cases} C_6H_2(OH)_3 \\ C_6H_2(OH)_3 \\ C_6H_2(OH)_2.O \end{cases} + 3H_2O.$$

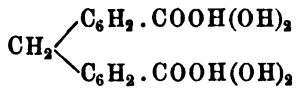
Von dem Zusatz eines Oxydationsmittels bei dieser Reaction wird freilich nichts erwähnt.

Die Bildung der folgenden Körper erklärt sich nach diesen Beispielen in einfacher Weise:

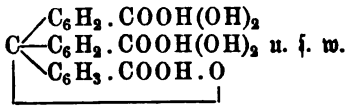
$$C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_3.COOH.O \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_4.O \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_3.COOH.OH \\ C_6H_2.COOH.OH.O \end{cases}$$

Aurinmonocarbonsäure — Aurindicarbonsäure — Oxyaurintricarbonsäure

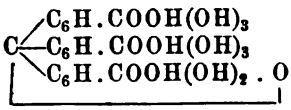
Die letztere Verbindung entsteht aus Dioxydiphenylenmethancarbonsäure und β-Resorcylsäure, $C_6H_3.COOH(OH)_2$. — Aus Formaldehyd und β-Resorcylsäure wird die Methylendiresorcylsäure oder Tetroxydiphenylmethancarbonsäure:



erhalten, welche z. B. mit Salicylsäure Dioxyaurintricarbonsäure liefert:

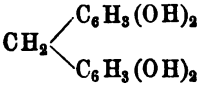


Die höchst substituirte Hexaoxyaurintricarbonsäure

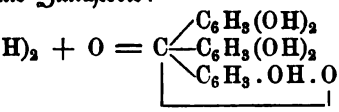


ist das Condensationsproduct von 1 Mol. Formaldehyd mit 3 Mol. Gallussäure, $C_6H_2.COOH(OH)_3$.

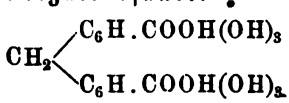
Durch Condensation von Formaldehyd und Brenzkatechin erhielt N. Caro ein Methylendibrenzcatechin,



welches aber weiter in ein wohl charakterisirtes Aurinderivat nicht übergeführt werden konnte. Dagegen gelang die Darstellung eines solchen nach der von Nencki und Schmid[1]) angegebenen Methode durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Ameisensäure und Zinkchlorid:



Alle diese Körper sind ausgesprochene Farbstoffe, deren Färbekraft mit der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen steigt. Zu den Beizen besitzt das Aurin keine, die Aurinmonocarbonsäure eine nur schwache Verwandtschaft, während die Tricarbonsäuren Beizen intensiv abfärben. Auch die Vermehrung der Hydroxyle scheint eine Steigerung des Färbevermögens herbeizuführen. — Die Aurincarbonsäuren, welche sich von der Methylendisalicylsäure ableiten, färben Thonerdebeize hübsch roth, Eisenbeize violett; die Derivate der Methylendiresorcylsäure dagegen färben Thonerdebeize orangebraun, Eisenbeize braun. Der Eintritt von Gallussäureresten bewirkt stets eine Abtönung nach Braun. Diese Unterschiede entsprechen den Verschiedenheiten in der Beizenfärbung der Alizarine und Purpurine einerseits, der Anthragallole und Oxyanthragallole andererseits (siehe Kapitel Oxyketonfarbstoffe). — Die Abkömmlinge der Methylendigallussäure:

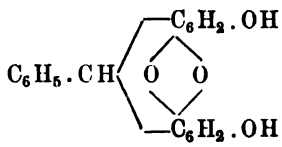


[1]) Journ. f. prakt. Chem. 23, 547.

färben schlecht, da sie sich in Lösung beim Kochen oxydiren. — Das oben erwähnte Hexaoxyaurin aus Pyrogallol ist ein wenn auch nicht schön beizenziehender Farbstoff, offenbar in Folge der Zahl und Stellung seiner Hydroxylgruppen.

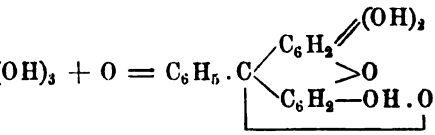
Auch die spectroskopische Untersuchung dieser Farbstoffe ergab interessante Beziehungen zu ihrer Zusammensetzung, auf welche hier aber nur verwiesen werden kann.

Aus Benzaldehyd und Pyrogallol stellte K. Hofmann [1]) mehrere neue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe dar. A. Baeyer [2]) hat seiner Zeit diese beiden Körper zu der farblosen Verbindung $C_{26}H_{22}O_7$ condensirt; nach A. Michael und J. P. Ryder [3]) entsteht bei dieser Reaction ein Körper $C_{26}H_{20}O_6$. Beide gehören nicht der Triphenylmethanreihe an. — K. Hofmann gelangte nun unter abgeänderten Versuchsbedingungen zu einer Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$, welche sich in Alkohol und verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löst. Auf ungebeizter Wolle färbt sie gelb; auf Seide hellolив bis dunkelbraun. Zu Beizen zeigt sie keine Affinität, was darauf hinweist, daß sie keine Hydroxylgruppen in o-Stellung mehr enthält. Gegen Oxydations- und Reductionsmittel zeigt der Körper eine auffallende Beständigkeit; durch Essigsäureanhydrid wird er in ein Diacetat, $C_{19}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$ übergeführt. Seine Structur drückt der Verfasser vorläufig durch die Formel



aus.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd und Pyrogallol mit rauchender Salzsäure unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entsteht ein Farbstoff, $C_{19}H_{12}O_5$, welcher seinem Verhalten nach der Auringruppe zugehört, vielleicht im Sinne der Gleichung:



Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Pyrogallol liefert demnach je nach den Versuchsbedingungen wesentlich verschiedene Producte.

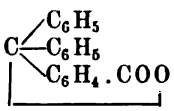
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 1139 (1893). — [2]) Ibid. 5, 25, 280 (1872). — [3]) Ibid. 19, 1388 (1886).

Phtaleïne[1]).

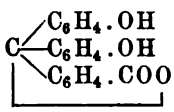
Die von Adolf Baeyer entdeckten Phtaleïne haben, vor Allem so weit sie der Gruppe des Fluresceïns angehören, in der Farbentechnik seit geraumer Zeit eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Zwar lassen sie an Lichtechtheit Einiges zu wünschen übrig; dennoch sind die von den zartesten bis zu den feurigsten Tönen abgestuften Färbungen, welche sie besonders der Seidenfaser ertheilen, und welche noch durch die ihnen eigenthümliche Fluorescenz erhöht werden, von solchem Reize, daß die „Eosine" der verschiedenen Marken das Bürgerrecht in den Seidenfärbereien dauernd behauptet haben.

Ein sehr wichtiger Fortschritt wurde in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre gemacht; er bestand in der Entdeckung der sogenannten Rhodamine, der basischen Analogen des Fluoresceïns. Diese Körper sind meist rothe Farbstoffe von großer Färbekraft und ausgesprochener Fluorescenz. Sie färben die Seidenfaser direct, und bringen die Fluorescenz auch hierbei zur Geltung; vermöge ihres basischen Charakters können sie aber auch auf der tannirten Baumwollfaser fixirt werden.

Die Constitution der Phtaleïne wurde von ihrem Entdecker durch eine seiner klassischen Untersuchungen festgestellt. Sie erwiesen sich als Derivate der Triphenylcarbinolcarbonsäure (s. o. S. 1325) bezw. des Lactons derselben, des Diphenylphtalids,

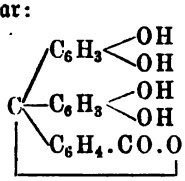


Vom Phenolphtaleïn

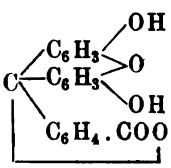


konnte ferner nachgewiesen werden, daß der Methankohlenstoff zu den Phenolhydroxylen die Parastellung einnimmt.

Das Fluoresceïn stellte sich als Anhydrid des Resorcinphtaleïns dar:



Resorcinphtaleïn

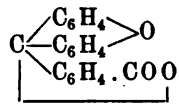


Fluoresceïn.

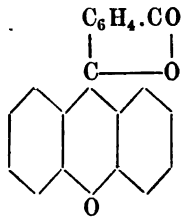
Die Stellung des Methankohlenstoffs gegenüber den Sauerstoffgruppen der Resorcinreste blieb zunächst unentschieden. Edm. Knecht hat im Jahre 1882

[1]) Dieses Werk 451, 794.

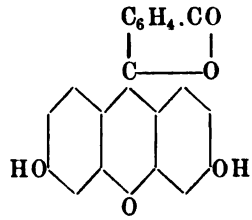
die Ansicht ausgesprochen, und dieselbe experimentell zu stützen gesucht, es greife bei der Bildung des Fluoresceïns das Phtalsäuremolekül in die dritte noch freie Metastellung der beiden Resorcinmoleküle ein. R. Meyer wies dann zunächst 1888 auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hin, und führte schließlich 1892 den exacten Nachweis, daß im Fluoresceïn der Methankohlenstoff zu dem den beiden Resorcinresten gemeinsamen Sauerstoffatom die Orthostellung, zu der Hydroxylgruppe eines jeden die Parastellung einnimmt. Er erkannte ferner eine von Baeyer als Nebenproduct der Phtaleïnschmelze aufgefundene und von ihm als Phenolphtaleïnanhydrid bezeichnete neutrale Verbindung



als Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe. Der Körper erhielt dem entsprechend den Namen Fluoran; für ihn und das Fluoresceïn wurden durch die weiteren Arbeiten R. Meyer's die folgenden aufgelösten Formeln festgestellt [1]):

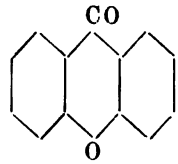


Fluoran



Fluoresceïn (Dioxyfluoran).

Das Fluoran steht hiernach dem Xanthon

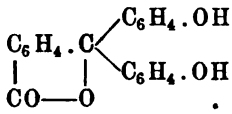


nahe. Die durch die Formeln ausgedrückte Verwandtschaft beider Körper spiegelt sich in ihren Eigenschaften wieder: beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver Fluorescenz; (Xanthon blau, Fluoresceïn gelbgrün). Sie enthalten den fünfgliedrigen Pyronring, welcher offenbar in seiner Stellung zwischen den beiden Benzolkernen hier, ebenso wie bei den Pyroninen (s. o. S. 1338) der Träger der fluorescirenden Eigenschaften ist.

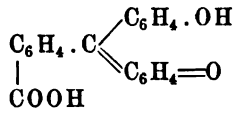
Für die Rhodamine, welche in naher genetischer Beziehung zum Fluoresceïn stehen (s. u.), ergiebt sich dann eine analoge Constitution; auch sie besitzen eine, dem Xanthon entsprechende Atomgruppirung.

[1]) Näheres darüber siehe weiter unten.

Noch in anderer Richtung haben neuere Arbeiten interessante Aufschlüsse über die chemische Natur der Phtaleïne gebracht. Ausgehend von der Thatsache, daß diese Körper im freien Zustande farblos sind, während ihre Alkalisalze intensiv gefärbte Lösungen bilden, wurde gleichzeitig von verschiedenen Seiten die Ansicht ausgesprochen, es beruhe diese auffallende Erscheinung auf Desmotropie. Während den freien, farblosen Phtaleïnen die bisher allgemein angenommenen Formeln zukämen, sei der Uebergang in alkalische Lösung bezw. die Salzbildung mit einem Bindungswechsel verbunden, durch welchen eine chinonartige Structur des einen der Phenolreste herbeigeführt werde, z. B.:



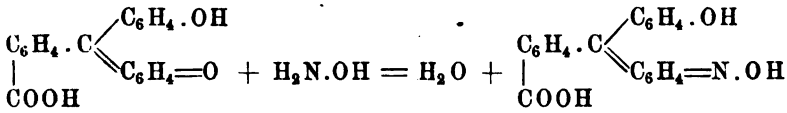
Phenolphtaleïn
frei, farblos.



Phenolphtaleïn
in Salzen, gefärbt.

Dieser Chinoncharakter wird dann als Ursache der Färbung angesehen, welche die Phtaleïne in alkalischer Lösung besitzen.

Eine experimentelle Stütze erhielt diese Auffassung durch eine Beobachtungsreihe von P. Friedländer[1]), welcher im Jahre 1893 fand, daß die Phtaleïne in ihren gefärbten alkalischen Lösungen nach Art der Chinone mit Hydroxylamin reagiren, was sich bei Annahme der Chinonformel für die Phtaleïne beispielsweise folgendermaßen gestaltet:

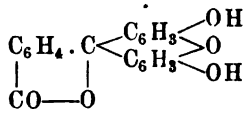


Oxim des Phenolphtaleïns[2]).

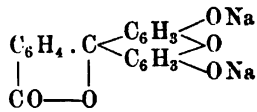
Bei der Prüfung anderer Phtaleïne auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zeigte sich, daß die Oximbildung im Allgemeinen da mit großer Leichtigkeit erfolgt, wo sich der Uebergang des Phtaleïns in ein „chinoides" Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag zu erkennen giebt. Zugleich zeigte sich, daß die Leichtigkeit des Ueberganges der einen Form in die andere durch den Eintritt substituirender Gruppen in den Phenolrest ganz wesentlich modificirt wird. So reagiren die intensiv blau- bis braunvioletten alkalischen Lösungen des an sich farblosen Tetrabromphenolphtaleïns, des o-Kresol-, Hydrochinon-, Brenzkatechin-, Orcinphtaleïns sehr leicht mit Hydroxylamin, die hellgelbe Lösung des Di- und Tetranitrophenolphtaleïns aber nicht. Die rothgelbe Farbe des freien Fluoresceïns ist nicht so sehr von der seiner Salze verschieden, daß man hiernach a priori bei letzteren eine andere Constitution annehmen sollte. In der That wirkt auch Hydroxylamin auf die rothgelbe alkalische Fluoresceïnlösung nicht ein. Es ist aber bekannt, daß sich Fluoresceïn in sehr concentrirter heißer Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenol-

[1]) S. w. u. — [2]) Ueber das Verhalten dieses merkwürdigen Körpers s. w. u.

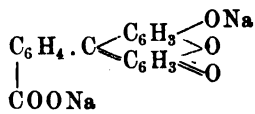
phtaleïns entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht; es war aber nicht möglich, ein Oxim zu isoliren. Hiernach scheint es, als ob dem Fluoresceïn im freien Zustande und in seinen beständigen Salzen die bisher übliche Formel zukommt, daß aber die Salze auch in einer labilen Chinoïdform auftreten können:



Fluoresceïn frei; rothgelb.

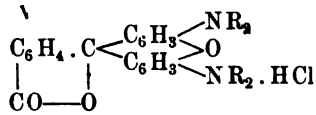


Fluoresceïn in beständiger alkalischer Lösung; rothgelb.

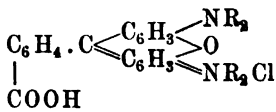


Fluoresceïn in unbeständiger alkalischer Lösung; violett.

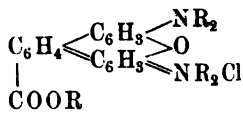
Kurz vor der Veröffentlichung dieser Beobachtungen nebst der daran geknüpften Schlußfolgerungen, sind von A. Bernthsen bezüglich der Rhodamine ganz entsprechende Ansichten entwickelt worden. Diese Körper wurden, analog dem Fluoresceïn, folgendermaßen formulirt:



Bernthsen[1]) hatte nun gefunden, daß diese Farbstoffe durch esterificirende Agentien in höher alkylirte Verbindungen übergeführt werden, welche als Farbstoffe von bedeutendem Werthe sind, und den Namen „Anisoline" erhalten haben. Nach Bernthsen's Untersuchung dieser Körper läßt sich ihre Bildung am besten verstehen, wenn man den Rhodaminen eine chinoide Formel ertheilt, was zugleich die Annahme einer freien Carboxylgruppe an Stelle des früher angenommenen Lactonringes mit sich bringt:



Rhodamin



Anisolin.

Die Anisoline erscheinen hiernach in Uebereinstimmung mit ihrer Bildungsweise als einfache Alkylester der Rhodamine.

Es hat sich an die mitgetheilten Beobachtungen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse eine lebhafte Debatte geknüpft[2]). Für die Phtaleïne vom

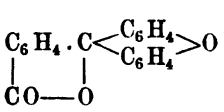
---

[1]) S. w. u. — [2]) H. E. Armstrong, Chem. Centralbl. 1893, 1, 766; E. Hjelt, Oefvertryck ur Finska Vet.-Soc. Oefversigt 36, 1894; Chem. Ztg. 18, 3; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2236 (1893); A. Haller und A. Guyot, Compt. rend. 116, 479.

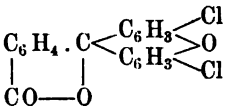
Typus des Phenolphtaleïns, und ebenso für die Rhodamine wird man wohl den von Friedländer und Bernthsen vertretenen Anschauungen unbedenklich beipflichten können. Am zweifelhaftesten erscheint die Sache bei dem Fluoresceïn, und ist auch über dieses am meisten discutirt worden. Bezüglich desselben dürfte der Umstand einige Berücksichtigung verdienen, daß in ihm der Farbstoffcharakter noch wenig entwickelt ist, während er erst in seinen halogenirten und nitrirten Derivaten kräftig hervortritt. Man möchte hiernach zu der Ansicht neigen, daß dem Fluoresceïn selbst sowohl im freien Zustande wie in den Salzen die bisherige Formel zu belassen sei, während den Substitutionsproducten, welche als Eosine eine viel größere Färbekraft entwickeln, die chinoide Structur zuzusprechen wäre. (S. auch oben über die Lösung des Fluoresceïns in starker Alkalilauge.)

Die chinoide Auffassung gewisser Körper der Fluoresceïngruppe gründet sich übrigens durchaus auf die Erkenntniß, daß diese Verbindungen, entgegen der früheren Ansicht, durch o-p-Condensation gebildet werden. Wären sie m-Körper, so würden sie schwerlich in chinoider Form existenzfähig sein, da m-Chinone wenigstens bisher nicht bekannt sind.

Selbstverständlich kann die chinoide Structur nur für Verbindungen mit salzbildenden Gruppen angenommen werden, nicht aber für neutrale Körper, wie



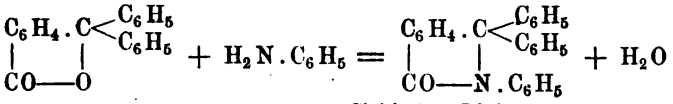
Fluoran



Fluoresceïnchlorid;

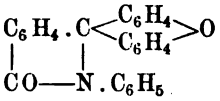
die letzteren sind denn auch ungefärbt.

Der Lactonring der Phtaleïne zeigt eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit gegen aromatische Amine und Hydrazine. Die erstere Umsetzung wurde von O. Fischer und E. Hepp[1]), zum Theil in Gemeinschaft mit R. Albert, studirt. Sie erfolgt beim Erhitzen mit den Aminen und deren Chlorhydraten. So entsteht durch Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Diphenylphtalid das Anilid dieses Körpers:



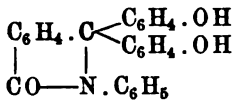
Anilid des Diphenylphtalid.

Ebenso verhält sich das Fluoran, und auch die Phtaleïne und Fluoresceïne werden unter denselben Verhältnissen in Anilide übergeführt:

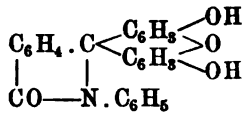


Anilid des Fluorans.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2236, 3077 (1893); 27, 2790, 2793 (1894).



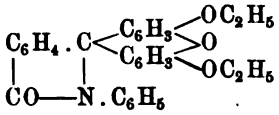
Anilid des Phenolphtaleïns



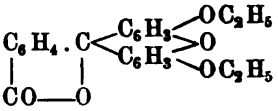
Anilid des Fluoresceïns.

Zu diesen Formeln ist zu bemerken, daß die Stellung des Anilinrestes bisher nicht experimentell bewiesen wurde. Er könnte ja auch in die Carbonylgruppe eingetreten sein, was aber wohl weniger wahrscheinlich ist.

Die Anilide der Phtaleïne sind sämmtlich farblos und geben auch farblose Alkalilösungen; die Lösung des Fluoresceïnanilids in Alkali zeigt die charakteristische grüne Fluorescenz. Aus der Farblosigkeit dieser Lösungen folgern O. Fischer und E. Hepp, daß die Anilide nicht die chinoide Structur besitzen. In der That konnten sie dieselben in farblose Dialkyläther überführen, welche dann durch Abspaltung des Anilins alkaliunlösliche, gleichfalls ungefärbte Dialkyläther der Phtaleïne liefern, z. B.:



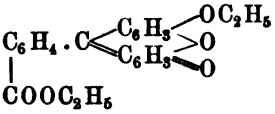
Diäthyläther des Fluoresceïnanilids; farblos



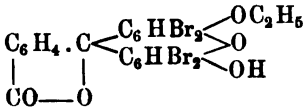
Fluoresceïndiäthyläther; farblos.

Diese Körper zeigen in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz des Fluorans.

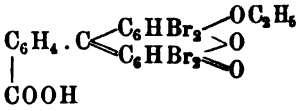
Einen Diäthyläther des Fluoresceïns hat bereits Baeyer durch directe Aethylirung des Fluoresceïns dargestellt, konnte ihn aber nur in sehr geringer Menge erhalten [1]). Nach seiner Angabe ist er gelb gefärbt, weshalb O. Fischer und E. Hepp vermuthen, daß er das chinoide Isomere des obigen sei:



Eine ähnliche Isomerie hat A. Baeyer bei den Aethern des Eosins beobachtet [2]); er erhielt den Monoäthyläther desselben in einer farblosen und einer rothen Modification. Nach Maßgabe der vorstehend entwickelten Anschauungen werden den beiden Isomeren die folgenden Formeln zu ertheilen sein:



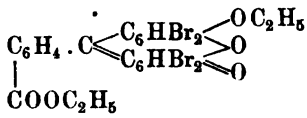
Farbloses Monoäthyleosin



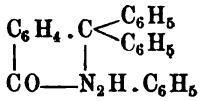
Rothes Monoäthyleosin (Erythrin).

[1]) Dieses Werk S. 820; Liebig's Annalen der Chemie 183, 17. — [2]) Dieses Werk S. 827 ff.

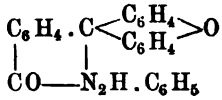
Der rothgefärbte Diäthyläther ist dann:



Mit Phenylhydrazin reagiren Diphenylphtalid und Fluoran in ganz analoger Weise wie mit Anilin. Erwärmt man sie mit der freien Base bis zum Siedepunkt der letzteren, so werden sie in Hydrazone verwandelt [1]):



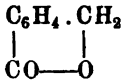
Hydrazon des Diphenylphtalid



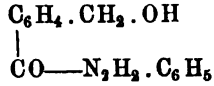
Hydrazon des Fluorans.

Beides sind farblose, krystallinische Körper, welche in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid die Bülow'sche Reaction geben (s. o. S. 1323); die Schwefelsäurelösung der Fluoranverbindung zeigt die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz.

Die Bildung dieser Körper, welche wie die aller Hydrazone unter Wasserabspaltung erfolgt, ist auffallend, insofern das ganz analog constituirte Phtalid mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct



Phtalid



Hydrazid des Phtalids.

liefert [2]). Die Lactone reagiren demnach mit Phenylhydrazin nicht immer in gleichem Sinne.

Phtaleïne einwerthiger Phenole.

Phenolphtaleïn [3]).

Das Phenolphtaleïn ist an sich kein Farbstoff, und auch seine Homologen sowie die Phtaleïne der Naphtalinreihe zeigen keine Affinität zu den Gespinnstfasern. Eine praktische Anwendung aber hat das Phenolphtaleïn als Titerindicator gefunden, da seine tief rothviolett gefärbten alkalischen Lösungen durch den geringsten Ueberschuß einer Säure entfärbt werden. Es ist daher das Phenolphtaleïn seit längerer Zeit Gegenstand einer immerhin beschränkten Fabrikation.

In die Farbenindustrie ist der Körper vor einigen Jahren in Form seines Tetranitroderivates, resp. des Natriumsalzes desselben,

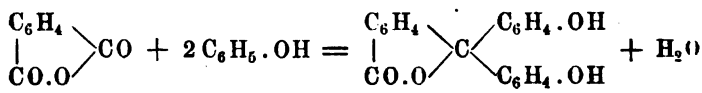
[1]) R. Meyer und E. Saul, Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. 26, 1271 (1893). — [2]) W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 401 (1887); R. Meyer und E. Saul, l. c. — [3]) Dieses Werk S. 804.

$C_{20}H_8(NO_2)_4Na_2O_4$ eingeführt [1]) und mit dem Namen **Aurotin** belegt worden. Nach den Angaben der citirten Patentschrift entsteht bei der Einwirkung von Nitrirungsgemischen auf Phenolphtaleïn je nach den Umständen ein Dinitroderivat, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_4$ vom Schmelzp. 196° oder die Tetranitroverbindung, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ vom Schmelzp. 244,5°. Beide bilden mit Alkalien gelb gefärbte Salze, aber nur diejenigen des höher nitrirten Productes sind eigentliche Farbstoffe. Wolle wird mittelst des Aurotins in mit Essigsäure angesäuertem Bade oder nach vorhergehender Beizung mit Chrom- oder Aluminiumoxyd rothgelb gefärbt.

Die wissenschaftliche Kenntniß der Phtaleïne hat seit der Abfassung des betreffenden Kapitels dieses Werkes zunächst durch Baeyer selbst eine wesentliche Erweiterung erfahren. Von besonderem Interesse ist die von ihm gemachte, schon oben (S. 1388) erwähnte Beobachtung, daß bei der Darstellung des Phenolphtaleïns mittelst Schwefelsäure ein in Alkalien unlösliches Nebenproduct entsteht. Seine Formel ist $C_{20}H_{12}O_3$, es unterscheidet sich daher von dem Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$ durch das Minus von 1 Mol. Wasser, und wurde deshalb von Baeyer als Phenolphtaleïnanhydrid bezeichnet [2]). Durch Krystallisation aus Alkohol wird es in farblosen, flachen Nadeln erhalten, welche $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol enthalten und im reinen Zustande bei 180° schmelzen [3]). Nächst dem vollkommen neutralen Charakter ist die merkwürdigste Eigenschaft dieses Körpers sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure: er löst sich darin mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert wieder aus. — Durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub wird er, wie die echten Phtaleïne, unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in eine Säure $C_{20}H_{14}O_3$ verwandelt, welche Baeyer als Phenolphtalinanhydrid bezeichnet hat. Diese Säure — neuerdings auch Hydrofluoransäure genannt — zeigt in der That die für die Phtaline charakteristische Phtalidinreaction: sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei mäßigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, die bei weiterem Erhitzen zuerst in Grün und schließlich in Kirschroth umschlägt. Gießt man die rothe Lösung in Wasser, so erhält man einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, der sich in Aether mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz auflöst.

Die in der Phtaleïnschmelze sich vollziehenden Processe lassen sich durch die folgenden Gleichungen zur Anschauung bringen:

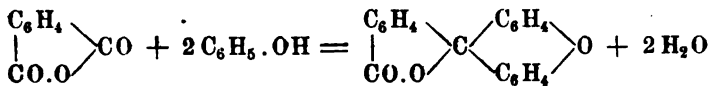
Hauptreaction:



Phtalsäureanhydrid 2 Mol. Phenol Phenolphtaleïn.

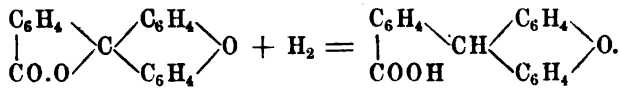
[1]) The Clayton Aniline Co., D. R.-P. Nr. 52211 vom 3. September 1889. — [2]) Liebig's Annalen der Chemie 212, 349 (1882). — [3]) R. Meyer, s. w. u.

Nebenreaction:

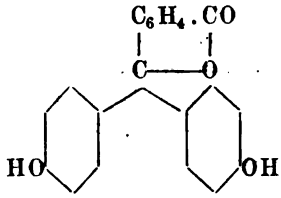


Anhydrid.

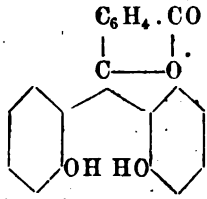
Die Ueberführung des anhydridischen Nebenproductes in die Säure $C_{20}H_{14}O_3$ geschieht durch Sprengung des in den Phtaleïnen enthaltenen Lactonringes:



Die Constitution des Phenolphtaleïns war von Baeyer schon früher noch weiter dahin klar gestellt worden, daß der Eingriff des Phtalsäurerestes in der p-Stellung zu den beiden Phenolhydroxylen erfolgt. Bezüglich des Anhydrids hat Richard Meyer vor einiger Zeit die Hypothese aufgestellt, daß es — abweichend von dem Phtaleïn — nicht einer Paracondensation seinen Ursprung verdankt, sondern vielmehr einem in der Phtaleïnschmelze untergeordnet verlaufenden Ortho-Condensationsprocesse[1]). Es würde hiernach nicht als das wahre Anhydrid des gewöhnlichen p-Phenolphtaleïns erscheinen, sondern vielmehr als dasjenige eines hypothetischen, und vielleicht an sich nicht existenzfähigen o-Phenolphtaleïns. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure würden hiernach zunächst neben einander entstehen:

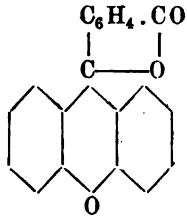


p-Phenolphtaleïn, Hauptproduct



o-Phenolphtaleïn (hypothetisch), Nebenproduct.

Die o-Verbindung würde dann gleich weiter in Wasser und das Anhydrid zerfallen:

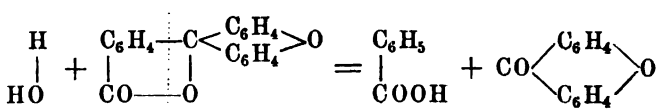


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1413 (1891).

Letzteres erweckte nun dadurch ein besonderes Interesse, daß es sich — wie bereits oben erwähnt, und weiter unten näher ausgeführt ist — als die Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe auffassen ließ, welche Anschauung in der That die weiteren Experimentaluntersuchungen bestätigt haben. Dieser Umstand, sowie die starke Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung, und die weitere Erwägung, daß der Körper gar nicht als das Anhydrid des gewöhnlichen Phenolphtaleïns zu betrachten ist, wurden Veranlassung, den ihm von seinem Entdecker gegebenen Namen durch die kürzere Bezeichnung Fluoran zu ersetzen.

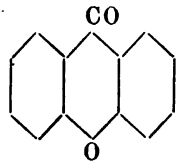
Es ist möglich gewesen, die Richtigkeit dieser Hypothese durch das Experiment zu beweisen. In den Fabriken, welche das Phenolphtaleïn durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure erzeugen, sammeln sich größere Mengen alkaliunlöslicher Rückstände an, welche das Fluoran enthalten, und als Material zu seiner Reindarstellung verwendet werden können. Aus einem solchen Nebenproduct der Clayton Aniline Co. in Manchester ließ sich der Körper unmittelbar durch mehrmalige Krystallisationen aus kochendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein erhalten.

Destillirt man nun das Fluoran mit Kalk, so zerfällt es in Benzoësäure und Xanthon[1]):



Fluoran Benzoësäure Xanthon.

Das Xanthon oder Diphenylenketonoxyd ist ein Condensationsproduct aus Salicylsäure und Phenol, in welche Componenten es auch durch die Kalischmelze wieder zerlegt werden kann. Als Muttersubstanz des Euxanthons[2]), eines Spaltungsproductes der im Purrée oder Indischgelb enthaltenen Euxanthinsäure, hat das Xanthon seit längerer Zeit das Interesse auch vom Standpunkte der Farbenchemie erregt. Seine nähere Constitution wird durch die Formel

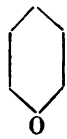


zum Ausdruck gebracht[3]).

Die Abspaltung des Xanthons aus dem Fluoran lehrt, daß letzteres den Atomcomplex eines Xanthonrestes enthält, und damit ist die oben aufgestellte Formel für das Fluoran bewiesen. Beiden Körpern ist der zwischen zwei

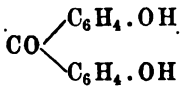
[1]) Rich. Meyer und H. Hoffmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2119 (1892). — [2]) S. dieses Werk S. 850. — [3]) Gräbe, Liebig's Annalen der Chemie 254, 265 (1889).

Benzolkerne gelagerte sechsgliedrige, aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehende Pyronring [1])



gemein, und auf ihn sind offenbar ihre Eigenschaften theilweise zurückzuführen. Beide Verbindungen zeigen in der That viel Aehnlichkeit, vor Allem die bereits erwähnte lebhafte Fluorescenz ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß der Pyronring beim Fluoran, wie beim Xanthon als der Träger dieser auffallenden Fluorescenzerscheinung zu betrachten ist.

Bei der oben formulirten Spaltung des Fluorans durch Destillation mit Kalk wird die zunächst gebildete Benzoësäure nicht als solche erhalten: sie zerfällt unter den Bedingungen des Versuches in Kohlensäure und Benzol. Schmilzt man das Fluoran mit Kali, so wird dieser Zerfall vermieden, dagegen nimmt das zunächst gebildete Xanthon 1 Mol. Wasser auf und wird dadurch zu o-Dioxydiphenylketon [2]):



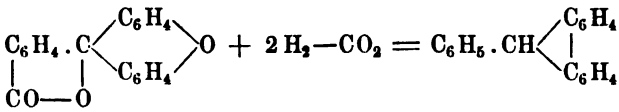
Wird die Temperatur der Kalischmelze über eine gewisse Grenze hinaus gesteigert, so zerfällt das Dioxybenzophenon weiter in Salicylsäure und Phenol.

Zur Charakteristik des Fluorans sei noch angeführt, daß sein Anilid (s. o. S. 1391) bei 242°, sein Hydrazon (S. 1393) bei 285 bis 287° unter partieller Zersetzung schmilzt. Das Hydrazon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so tritt nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen eine kirschrothe Färbung auf (Bülow'sche Reaction). Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein schmutzig blauer Niederschlag aus, welcher von Aether mit rother Farbe aufgenommen wird. — Das Hydrazon des dem Fluoran nahestehenden Diphenylphtalid zeigt bei derselben Behandlung ganz ähnliche Erscheinungen [3]).

Um die Constitution des Fluorans über allen Zweifel sicher zu stellen, schien es noch erwünscht, den directen Nachweis seiner Zugehörigkeit zur Triphenylmethangruppe zu führen. Baeyer hat das Phenolphtaleïn bestimmt als Triphenylmethanderivat charakterisirt; für alle übrigen Phtaleïne wurde der entsprechende Schluß nur durch Analogie gezogen. Für das Fluoran ist seine Berechtigung in neuester Zeit experimentell bestätigt worden: dasselbe giebt bei der Destillation mit Natronkalk und Zinkstaub zwar nicht

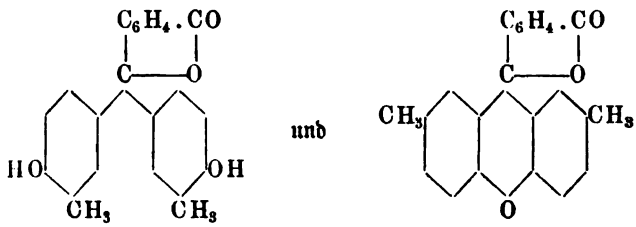
[1]) S. oben S. 1341. — [2]) R. Meyer, unveröffentlichte Beobachtungen. — [3]) R. Meyer u. E. Saul, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 1271 (1893).

Triphenylmethan, aber das um nur zwei Wasserstoffatome ärmere Diphenylenphenylmethan[1]):



Destillirt man das Fluoran mit Zinkstaub allein, so entsteht ein Gemenge mehrerer, noch nicht genauer untersuchter Körper; einer derselben giebt einen sehr stark gelbgrün fluorescirenden Dampf.

Die bei der Untersuchung des Fluorans erzielten Ergebnisse sind in guter Uebereinstimmung mit einzelnen Beobachtungen, welche bei der Condensation der Phtalsäure mit kohlenstoffreicheren Phenolen gemacht wurden. Wie bereits S. 813 dieses Werkes besprochen, bildet das o-Kresol ein wahres Phtaleïn, welches sich in seinen Eigenschaften dem Phenolphtaleïn durchaus anschließt. Erhitzt man dagegen das isomere p-Kresol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man, wie Baeyer und Drewsen[2]) fanden, kein Phtaleïn, sondern ein alkaliunlösliches Anhydrid. Dasselbe zeigt eine weitgehende Aehnlichkeit mit dem Fluoran; vor allem löst es sich wie dieses in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Den beiden Körpern kommen ohne Zweifel die folgenden Formeln zu:

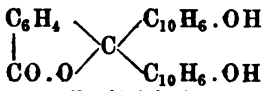


Dieselben machen es ohne weiteres verständlich, daß von den beiden Isomeren nur das o-Kresol, welches eine zur OH-Gruppe freie Parastelle enthält, der p-Condensation unter Phtaleïnbildung fähig ist; das p-Kresol dagegen, in dem die Parastellung gegenüber dem Hydroxyl durch die Methylgruppe besetzt ist, kann nur die o-Condensation erleiden und führt so zur Bildung eines Fluorans.

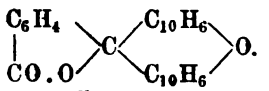
Aehnlich ist es in der Naphtalinreihe. Hier ist freilich die Neigung zur Bildung fluoranartiger Körper überhaupt größer als bei den Phenolen der Benzolreihe. Durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtol hatte Grabowski[3]) nicht das Phtaleïn dieses Körpers, sondern das Anhydrid — α-Naphtofluoran — erhalten; das Phtaleïn entsteht dagegen bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf α-Naphtol[4]):

---

[1]) R. Meyer und E. Saul, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 3586 (1892). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 212, 340 (1882). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 4, 661 (1871). — [4]) Ibid. 725.



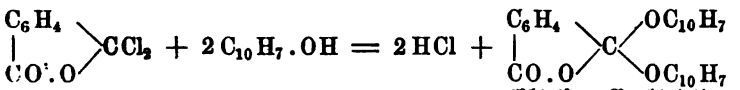
α-Naphtolphtaleïn



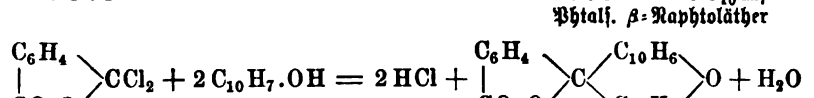
α-Naphtofluoran.

Im α-Naphtol ist die p-Stellung zum OH unbesetzt, ebenso wie die o-Stellung; es ist daher erklärlich, daß es sowohl der Phtaleïn- wie der Fluoranbildung fähig ist. — Das β-Naphtol hat dagegen nur eine freie o-Stellung, während die p-Stellung gegenüber dem OH besetzt ist. Dem entsprechend konnte von demselben auch nur ein Fluoran erhalten werden. Dieser Körper — β-Naphtofluoran — ist, wie das gewöhnliche Fluoran in Alkali unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe und intensiv gelber Fluorescenz [1]).

Bezüglich der Umsetzung von Phtalylchlorid mit Phenolen ist übrigens zu bemerken, daß dieselbe in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann [2]): gewöhnlich führt sie zur Bildung von Phtalsäureäthern, und nur in einzelnen Fällen werden neben diesen auch die betreffenden Phtaleïne, bezw. Fluorane gebildet. So erfolgt die Umsetzung mit β-Naphtol im Sinne der Gleichungen:

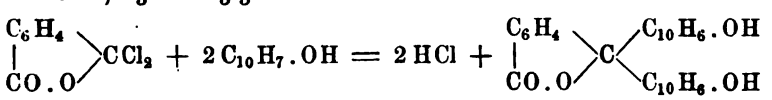


Phtals. β-Naphtoläther



β-Naphtofluoran.

Die Bildung des α-Naphtolphtaleïns dagegen wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



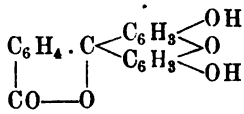
Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf β-Naphtol entsteht der Phtalsäureäther als Hauptproduct, das Naphtofluoran nur in geringerer Menge. Mit p-Kresol, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{O}H$ und ψ-Cumenol, $C_6H_2(\overset{1.3.4}{C}H_3)_3.\overset{5}{O}H$ giebt Phtalylchlorid nur die Aether und kein Fluoran. Das β-Naphtofluoran wird auch, und ohne Nebenproduct, durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und β-Naphtol erhalten.

Oben wurde bereits die merkwürdige Reaction der alkalischen Phenolphtaleïnlösung gegen Hydroxylamin besprochen (s. S. 1389). Sie giebt zur Bildung des Phenolphtaleïnoxims Veranlassung und ist typisch für die echten Phtaleïne, welche an sich farblos sind, sich dagegen in Alkali mit charakteristischen und intensiven Färbungen lösen.

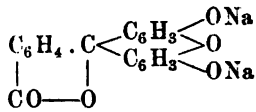
---

[1]) Rich. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2600 (1891); 26, 204 (1893). — [2]) R. Meyer, l. c.

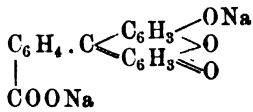
phtaleïns entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht; es war aber nicht möglich, ein Oxim zu isoliren. Hiernach scheint es, als ob dem Fluoresceïn im freien Zustande und in seinen beständigen Salzen die bisher übliche Formel zukommt, daß aber die Salze auch in einer labilen Chinoïdform auftreten können:



Fluoresceïn frei; rothgelb.

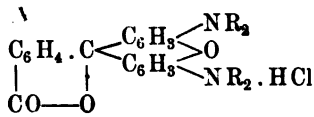


Fluoresceïn in beständiger alkalischer Lösung; rothgelb.

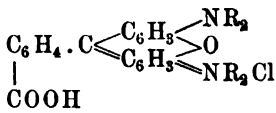


Fluoresceïn in unbeständiger alkalischer Lösung; violett.

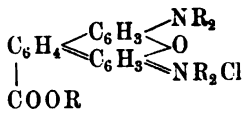
Kurz vor der Veröffentlichung dieser Beobachtungen nebst der daran geknüpften Schlußfolgerungen, sind von A. Bernthsen bezüglich der Rhodamine ganz entsprechende Ansichten entwickelt worden. Diese Körper wurden, analog dem Fluoresceïn, folgendermaßen formulirt:



Bernthsen[1]) hatte nun gefunden, daß diese Farbstoffe durch esterificirende Agentien in höher alkylirte Verbindungen übergeführt werden, welche als Farbstoffe von bedeutendem Werthe sind, und den Namen „Anisoline" erhalten haben. Nach Bernthsen's Untersuchung dieser Körper läßt sich ihre Bildung am besten verstehen, wenn man den Rhodaminen eine chinoide Formel ertheilt, was zugleich die Annahme einer freien Carboxylgruppe an Stelle des früher angenommenen Lactonringes mit sich bringt:



Rhodamin



Anisolin.

Die Anisoline erscheinen hiernach in Uebereinstimmung mit ihrer Bildungsweise als einfache Alkylester der Rhodamine.

Es hat sich an die mitgetheilten Beobachtungen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse eine lebhafte Debatte geknüpft[2]). Für die Phtaleïne vom

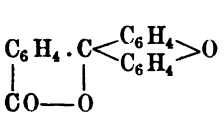
---

[1]) S. w. u. — [2]) H. E. Armstrong, Chem. Centralbl. 1893, 1, 766; E. Hjelt, Oefvertryck ur Finska Vet.-Soc. Oefversigt 36, 1894; Chem. Ztg. 18, 3; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2236 (1893); A. Haller und A. Guyot, Compt. rend. 116, 479.

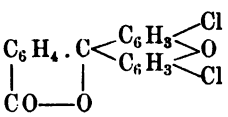
Typus des Phenolphtaleïns, und ebenso für die Rhodamine wird man wohl den von Friedländer und Bernthsen vertretenen Anschauungen unbedenklich beipflichten können. Am zweifelhaftesten erscheint die Sache bei dem Fluoresceïn, und ist auch über dieses am meisten discutirt worden. Bezüglich desselben dürfte der Umstand einige Berücksichtigung verdienen, daß in ihm der Farbstoffcharakter noch wenig entwickelt ist, während er erst in seinen halogenirten und nitrirten Derivaten kräftig hervortritt. Man möchte hiernach zu der Ansicht neigen, daß dem Fluoresceïn selbst sowohl im freien Zustande wie in den Salzen die bisherige Formel zu belassen sei, während den Substitutionsproducten, welche als Eosine eine viel größere Färbekraft entwickeln, die chinoide Structur zuzusprechen wäre. (S. auch oben über die Lösung des Fluoresceïns in starker Alkalilauge.)

Die chinoide Auffassung gewisser Körper der Fluoresceïngruppe gründet sich übrigens durchaus auf die Erkenntniß, daß diese Verbindungen, entgegen der früheren Ansicht, durch o-p-Condensation gebildet werden. Wären sie m-Körper, so würden sie schwerlich in chinoider Form existenzfähig sein, da m-Chinone wenigstens bisher nicht bekannt sind.

Selbstverständlich kann die chinoide Structur nur für Verbindungen mit salzbildenden Gruppen angenommen werden, nicht aber für neutrale Körper, wie



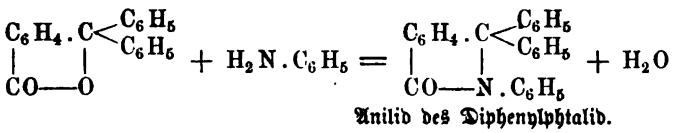
Fluoran



Fluoresceïnchlorid;

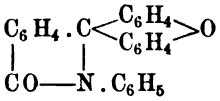
die letzteren sind denn auch ungefärbt.

Der Lactonring der Phtaleïne zeigt eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit gegen aromatische Amine und Hydrazine. Die erstere Umsetzung wurde von O. Fischer und E. Hepp[1]), zum Theil in Gemeinschaft mit R. Albert, studirt. Sie erfolgt beim Erhitzen mit den Aminen und deren Chlorhydraten. So entsteht durch Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Diphenylphtalid das Anilid dieses Körpers:



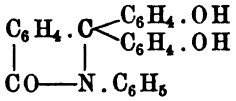
Anilid des Diphenylphtalid.

Ebenso verhält sich das Fluoran, und auch die Phtaleïne und Fluoresceïne werden unter denselben Verhältnissen in Anilide übergeführt:

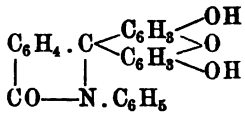


Anilid des Fluorans.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2236, 3077 (1893); 27, 2790, 2793 (1894).



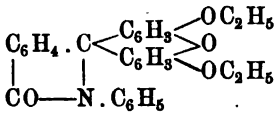
Anilid des Phenolphtaleïns



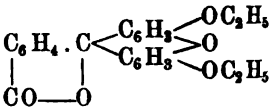
Anilid des Fluoresceïns.

Zu diesen Formeln ist zu bemerken, daß die Stellung des Anilinrestes bisher nicht experimentell bewiesen wurde. Er könnte ja auch in die Carbonylgruppe eingetreten sein, was aber wohl weniger wahrscheinlich ist.

Die Anilide der Phtaleïne sind sämmtlich farblos und geben auch farblose Alkalilösungen; die Lösung des Fluoresceïnanilids in Alkali zeigt die charakteristische grüne Fluorescenz. Aus der Farblosigkeit dieser Lösungen folgern O. Fischer und E. Hepp, daß die Anilide nicht die chinoide Structur besitzen. In der That konnten sie dieselben in farblose Dialkyläther überführen, welche dann durch Abspaltung des Anilins alkaliunlösliche, gleichfalls ungefärbte Dialkyläther der Phtaleïne liefern, z. B.:



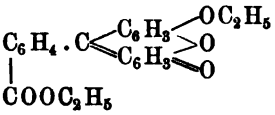
Diäthyläther des Fluoresceïnanilids; farblos



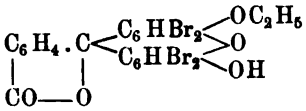
Fluoresceïndiäthyläther; farblos.

Diese Körper zeigen in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz des Fluorans.

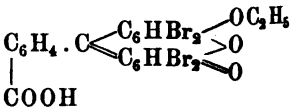
Einen Diäthyläther des Fluoresceïns hat bereits Baeyer durch directe Aethylirung des Fluoresceïns dargestellt, konnte ihn aber nur in sehr geringer Menge erhalten [1]). Nach seiner Angabe ist er gelb gefärbt, weshalb O. Fischer und E. Hepp vermuthen, daß er das chinoide Isomere des obigen sei:



Eine ähnliche Isomerie hat A. Baeyer bei den Aethern des Eosins beobachtet [2]); er erhielt den Monoäthyläther desselben in einer farblosen und einer rothen Modification. Nach Maßgabe der vorstehend entwickelten Anschauungen werden den beiden Isomeren die folgenden Formeln zu ertheilen sein:



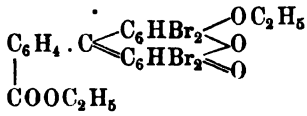
Farbloses Monoäthyleosin



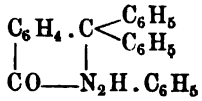
Rothes Monoäthyleosin (Erythrin).

[1]) Dieses Werk S. 820; Liebig's Annalen der Chemie 183, 17. — [2]) Dieses Werk S. 827 ff.

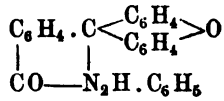
Der rothgefärbte Diäthyläther ist dann:



Mit Phenylhydrazin reagiren Diphenylphtalid und Fluoran in ganz analoger Weise wie mit Anilin. Erwärmt man sie mit der freien Base bis zum Siedepunkt der letzteren, so werden sie in Hydrazone verwandelt [1]):



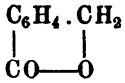
Hydrazon des Diphenylphtalid



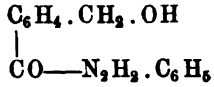
Hydrazon des Fluorans.

Beides sind farblose, krystallinische Körper, welche in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid die Bülow'sche Reaction geben (s. o. S. 1323); die Schwefelsäurelösung der Fluoranverbindung zeigt die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz.

Die Bildung dieser Körper, welche wie die aller Hydrazone unter Wasserabspaltung erfolgt, ist auffallend, insofern das ganz analog constituirte Phtalid mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct



Phtalid



Hydrazid des Phtalids.

liefert [2]). Die Lactone reagiren demnach mit Phenylhydrazin nicht immer in gleichem Sinne.

Phtaleïne einwerthiger Phenole.

Phenolphtaleïn [3]).

Das Phenolphtaleïn ist an sich kein Farbstoff, und auch seine Homologen sowie die Phtaleïne der Naphtalinreihe zeigen keine Affinität zu den Gespinnstfasern. Eine praktische Anwendung aber hat das Phenolphtaleïn als Titerindicator gefunden, da seine tief rothviolett gefärbten alkalischen Lösungen durch den geringsten Ueberschuß einer Säure entfärbt werden. Es ist daher das Phenolphtaleïn seit längerer Zeit Gegenstand einer immerhin beschränkten Fabrikation.

In die Farbenindustrie ist der Körper vor einigen Jahren in Form seines Tetranitroderivates, resp. des Natriumsalzes desselben,

---

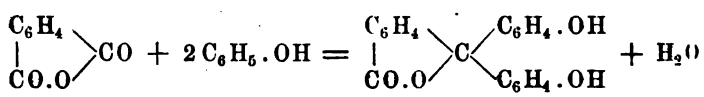
[1]) R. Meyer und E. Saul, Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. 26, 1271 (1893). — [2]) W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 401 (1887); R. Meyer und E. Saul, l. c. — [3]) Dieses Werk S. 804.

$C_{20}H_8(NO_2)_4Na_2O_4$ eingeführt[1]) und mit dem Namen **Aurotin** belegt worden. Nach den Angaben der citirten Patentschrift entsteht bei der Einwirkung von Nitrirungsgemischen auf Phenolphtaleïn je nach den Umständen ein **Dinitroderivat**, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_4$ vom Schmelzp. 196° oder die **Tetranitroverbindung**, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ vom Schmelzp. 244,5°. Beide bilden mit Alkalien gelb gefärbte Salze, aber nur diejenigen des höher nitrirten Productes sind eigentliche Farbstoffe. Wolle wird mittelst des Aurotins in mit Essigsäure angesäuertem Bade oder nach vorhergehender Beizung mit Chrom- oder Aluminiumoxyd rothgelb gefärbt.

Die wissenschaftliche Kenntniß der Phtaleïne hat seit der Abfassung des betreffenden Kapitels dieses Werkes zunächst durch **Baeyer** selbst eine wesentliche Erweiterung erfahren. Von besonderem Interesse ist die von ihm gemachte, schon oben (S. 1388) erwähnte Beobachtung, daß bei der Darstellung des Phenolphtaleïns mittelst Schwefelsäure ein in Alkalien unlösliches Nebenproduct entsteht. Seine Formel ist $C_{20}H_{12}O_3$, es unterscheidet sich daher von dem Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$ durch das Minus von 1 Mol. Wasser, und wurde deshalb von **Baeyer** als **Phenolphtaleïnanhydrid** bezeichnet[2]). Durch Krystallisation aus Alkohol wird es in farblosen, flachen Nadeln erhalten, welche $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol enthalten und im reinen Zustande bei 180° schmelzen[3]). Nächst dem vollkommen neutralen Charakter ist die merkwürdigste Eigenschaft dieses Körpers sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure: er löst sich darin mit gelber Farbe und intensiv **grüner Fluorescenz**; Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert wieder aus. — Durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub wird er, wie die echten Phtaleïne, unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in eine Säure $C_{20}H_{14}O_3$ verwandelt, welche **Baeyer** als **Phenolphtalinanhydrid** bezeichnet hat. Diese Säure — neuerdings auch **Hydrofluoransäure** genannt — zeigt in der That die für die Phtaline charakteristische Phtalidinreaction: sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei mäßigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, die bei weiterem Erhitzen zuerst in Grün und schließlich in Kirschroth umschlägt. Gießt man die rothe Lösung in Wasser, so erhält man einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, der sich in Aether mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz auflöst.

Die in der Phtaleïnschmelze sich vollziehenden Processe lassen sich durch die folgenden Gleichungen zur Anschauung bringen:

Hauptreaction:

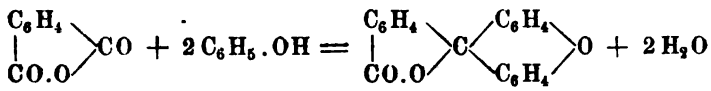


Phtalsäureanhydrid **2 Mol. Phenol** **Phenolphtaleïn.**

---

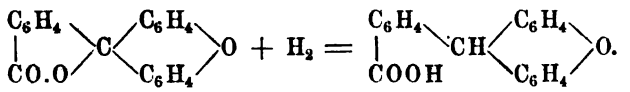
[1]) The Clayton Aniline Co., D. R.-P. Nr. 52211 vom 3. September 1889. — [2]) Liebig's Annalen der Chemie 212, 349 (1882). — [3]) R. Meyer, s. w. u.

Nebenreaction:

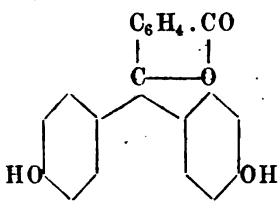


Anhydrid.

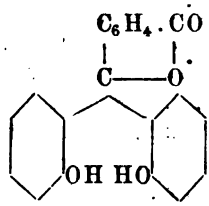
Die Ueberführung des anhydridischen Nebenproductes in die Säure $C_{20}H_{14}O_3$ geschieht durch Sprengung des in den Phtaleïnen enthaltenen Lactonringes:



Die Constitution des Phenolphtaleïns war von Baeyer schon früher noch weiter dahin klar gestellt worden, daß der Eingriff des Phtalsäurerestes in der p-Stellung zu den beiden Phenolhydroxylen erfolgt. Bezüglich des Anhydrids hat Richard Meyer vor einiger Zeit die Hypothese aufgestellt, daß es — abweichend von dem Phtaleïn — nicht einer Paracondensation seinen Ursprung verdankt, sondern vielmehr einem in der Phtaleïnschmelze untergeordnet verlaufenden Ortho-Condensationsprocesse[1]). Es würde hiernach nicht als das wahre Anhydrid des gewöhnlichen p-Phenolphtaleïns erscheinen, sondern vielmehr als dasjenige eines hypothetischen, und vielleicht an sich nicht existenzfähigen o-Phenolphtaleïns. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure würden hiernach zunächst neben einander entstehen:

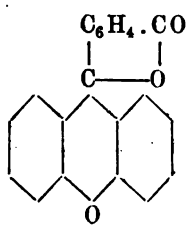


p-Phenolphtaleïn, Hauptproduct



o-Phenolphtaleïn (hypothetisch), Nebenproduct.

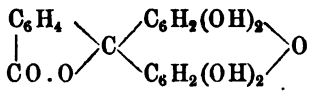
Die o-Verbindung würde dann gleich weiter in Wasser und das Anhydrid zerfallen:



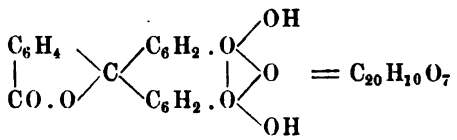
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1413 (1891).

Gruppe des Galleïns.

Für das Galleïn hatte Baeyer auf Grund seiner Bildungsweise u der Analyse die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ aufgestellt[1]), von der Annahme ausgeh daß es eine dem Fluoresceïn entsprechende Constitution



besitze. Eine eingehendere Untersuchung des Farbstoffs, welche gleichfalls a Baeyer'schen Laboratorium ausgeführt wurde[2]), hat aber zu einer Modifica tion dieser Auffassung geführt, welche in der Formel

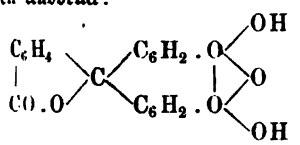


ihren Ausdruck findet. Dieselbe ist um zwei Atome Wasserstoff ärmer als zuerst angenommene, eine Differenz, welche bei Körpern von so hohem Mo kulargewichte innerhalb der Analysenfehler liegt. Ihr wesentlicher Unterschi von jener besteht darin, daß sie an Stelle von zwei Hydroxylgruppen zw Sauerstoffatome enthält, welche sich in chinon- oder superoxydartiger Bindu befinden. Sie erinnert in diesem Punkte an die früher erörterte Formel Cörulignons (S. 785 dieses Werkes).

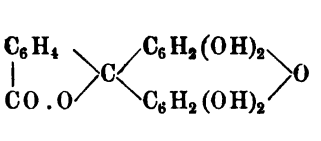
Veranlassung zu der veränderten Auffassung gab das Verhalten Galleïns zu Reductionsmitteln. Eine Lösung von Galleïn in Kalilauge wird auf Zusatz von Zinkstaub schon in der Kälte entfärbt, oxydirt sich aber der Luft leicht wieder. Durch Ansäuern der Lösung und Extrahiren Aether kann man das Reductionsproduct gewinnen. Es ist durch Aufnah von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Galleïn entstanden und man könnte hiernach für das dem Phenolphtalin entsprechende Gallin ansehen. Indes seine Eigenschaften widersprechen einer solchen Auffassung. Es besitzt weder die ausgesprochen saure Natur der Phtaline, noch läßt es sich durch Schwefelsäure in ein Phtalidin überführen. Dagegen wird es bei längerem Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub durch abermalige Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in eine Verbindung verwandelt, welche stark sauer reagirt und schon in der Kälte durch Schwefelsäure das dem Phenolphtalidin entsprechende Cörulein liefert. Das erste Reductionsproduct, welches den Namen Hydrogalleïn erhielt, verhält sich hiernach zum Galleïn wie Hydrochinon zu Chinon; das Hydrogalleïn ist als das eigentliche Phtaleïn des Pyr

[1]) Siehe dieses Werk S. 455. — [2]) Buchka, Liebig's Ann. d. Chem. 249 (1881).

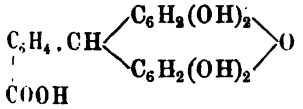
allols zu betrachten; Alkalien lösen es langsam mit blauer Farbe [1]). Das weite Reductionsproduct, das Gallin ist das normale Phtalin des Pyro-allols. Bei noch energischerer Wasserstoffzufuhr — mittelst Zinkstaub und rdünnter Schwefelsäure — geht das Galleïn in das dem Phtalol entspre-ende Gallol über. Diese Beziehungen finden in den folgenden Formeln ren Ausdruck:



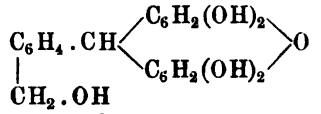
$C_{20}H_{10}O_7$
Galleïn



$C_{20}H_{12}O_7$
Hydrogalleïn

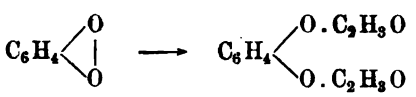


$C_{20}H_{14}O_7$
Gallin



$C_{20}H_{16}O_6$
Gallol.

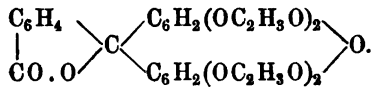
Die Annahme dieser Formeln setzt voraus, daß bei der Bildung des Gal-ns, neben dem Condensationsprocesse zugleich eine Oxydation stattfindet, durch lche zwei Hydroxyle der beiden Pyrogallolmoleküle zu der Gruppe —O—O— ydirt werden. Vielleicht bildet sich auch in der Schmelze zunächst Hydro-lleïn, welches sich erst bei der weiteren Verarbeitung zu Galleïn oxydirt. genthümlich ist das Verhalten des Galleïns zu Essigsäureanhydrid bezw. nzoylchlorid, mit denen es einen Tetraacetyl- bezw. Tetrabenzoyl-her bildet. Das Hydrogalleïn giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nselben Tetraacetyläther wie das Galleïn. Nach den obigen For-ln sollte man nur vom Hydrogalleïn ein Tetraacetylderivat erwarten, vom lleïn aber ein Biderivat. Es hat sich aber gezeigt, daß das gewöhnliche inon sich ganz ähnlich verhält: beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und triumacetat bildet es Diacethylhydrochinon:



Hier findet also die Acetylirung in Folge einer vorhergehenden Reduction Hydrochinon statt, über deren Ursache wir freilich im Dunkel bleiben; gleichem Sinne verläuft die Acetylirung des Galleïns. Das aus diesem, aus dem Hydrogalleïn entstehende Tetraacetylgalleïn besitzt die rmel:

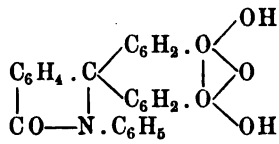
---

[1]) Dieser Punkt ist nach den Angaben der Originalabhandlung nicht ganz r: man versteht nicht die leichte Entfärbung des Galleïns durch Zinkstaub und li (s. o.). Von einem wahren Phtaleïn wird man natürlich erwarten, daß es Alkali eine gefärbte Lösung giebt.



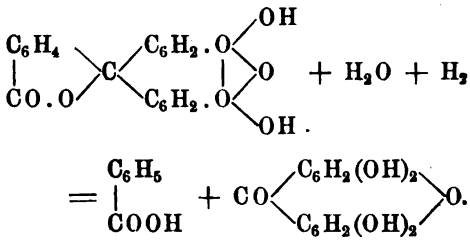
Das Gallin bildet ebenfalls einen Tetraacetyläther, das Gallol aber ein Pentaacetylderivat; beides erklärt sich ohne weiteres aus den obigen Formeln.

Wird Galleïn mit Anilin und salzsaurem Anilin gekocht, so giebt es das farblose Anilid:



Der Dimethyläther desselben bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 205°[1].

Im Uebrigen ist noch zu erwähnen, daß das Galleïn durch Behandeln mit Brom, am besten in Eisessig, ein Dibromgalleïn, $C_{20}H_8Br_2O_7$ liefert. — Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in ähnlicher Weise gespalten wie Phenolphtaleïn, welches in Benzoësäure und p-Dioxybenzophenon zerfällt (S. 812). Das Galleïn giebt dabei neben Benzoësäure, unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, das Anhydrid eines Trioxybenzophenons, das Anhydropyrogalloketon:



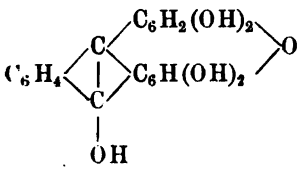
Jn technischer Beziehung ist zu erwähnen, daß das Galleïn im Laufe der Jahre eine nicht unerhebliche Wichtigkeit erlangt hat, besonders für den Kattundruck. Wird es zusammen mit essigsaurem Chrom aufgedruckt, so giebt es beim Dämpfen ein Violett, ähnlich dem mit Alizarin und Eisenbeize erzeugten. Wie dieses, ist es nicht besonders lebhaft, besitzt aber einen bedeutenden Grad von Echtheit. Es wird, mit Wasser zu einer violetten Paste angerührt, entweder als „Galleïn“ oder auch als „Alizarinviolett“, „Anthracenviolett“ in den Handel gebracht. Die letzteren Bezeichnungen wollen andeuten, daß es in der Art seiner Anwendung und in der Echtheit der erzeugten Färbungen den wirklichen Alizarin- oder Anthracenfarbstoffen an die Seite zu stellen ist.

---

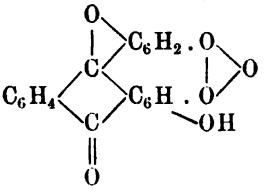
[1]) R. Albert, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2794 (1894).

Die technische Bereitung des Galleïns aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid geschah nach einer Mittheilung von Durand[1]) in der Weise, daß die Mischung der Phtalsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Pyrogallol auf 190 bis 200° erhitzt wird, bis zum Hartwerden der Masse. Das Rohproduct wird mit Wasser gekocht, um Reste der unangegriffenen Componenten zu entfernen; darauf mittelst eines Alkalicarbonats gelöst und durch eine Säure niedergeschlagen, wodurch es in den für die Anwendung als Dampffarbe erforderlichen Zustand feiner Vertheilung versetzt wird. Uebrigens geht man zur fabrikmäßigen Gewinnung des Galleïns jetzt nicht mehr von dem Pyrogallol, sondern von der Gallussäure aus[2]), welche in der Schmelze natürlich in Pyrogallol und Kohlensäure zerfällt. O. Gürke[3]) hat sich dieses Verfahren patentiren lassen, und beschreibt es folgendermaßen: 37,6 kg krystallisirte Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3.COOH + H_2O$, werden mit 17 kg Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 220 bis 235° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden ist. Die Gallussäure kann auch vorher durch Erhitzen auf 100° entwässert werden. — Die Schmelze wird nach dem Pulvern mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und mit 5 Thln. Alkohol behandelt. In Lösung geht Galleïn, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird.

Durch Erhitzen des Galleïns mit concentrirter Schwefelsäure entsteht das Cörulein (S. 456), $C_{20}H_8O_6$, welches durch Reduction in Cörulin, $C_{20}H_{12}O_6$ übergeht. Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Gallin schon bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft oxydirt es sich sehr leicht zu Cörulein. Diesen Bildungsweisen nach entspricht das Cörulin dem Phenolphtalidin, das Cörulein dem Phtalideïn (s. S. 811). Hiermit in Uebereinstimmung sind die Constitutionsformeln dieser Körper, welche Buchka[4]) wahrscheinlich gemacht hat:

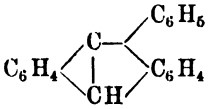


Cörulin



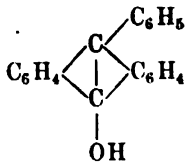
Cörulein.

Wie Phenolphtalidin und Phtalideïn leiten sich hiernach beide Körper vom Phenylanthracen ab, und zwar das Cörulin, ebenso wie Phtalidin von einem Phenylanthranol, das Cörulein gleich dem Phtalideïn vom Phenyloxanthranol:

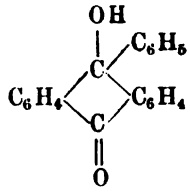


Phenylanthracen

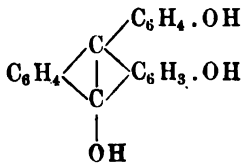
[1]) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1878, p. 326. — [2]) P. Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 320. — [3]) D. R.-P. Nr. 30648 vom 27. Aug. 1884; Nr. 32830 vom 5. März 1885. — [4]) l. c.



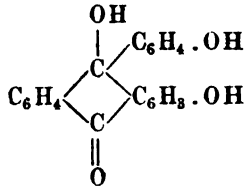
Phenylanthranol



Phenyloxanthranol



Phenolphtalidin



Phenolphtaliden.

Doch sind beim Cörulin und Cöruleïn in Folge der größeren Anzahl der Hydroxyle und der im Cöruleïn noch vorhandenen Chinongruppe die Verhältnisse complicirter.

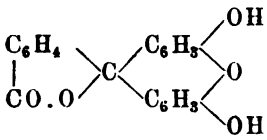
Die Zugehörigkeit zur Reihe des Phenylanthracens wurde von Buchka dadurch bewiesen, daß er das Cöruleïn durch Erhitzen mit Zinkstaub in diesen Kohlenwasserstoff überführte.

Wird das Cöruleïn, $C_{20}H_8O_6$ mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so liefert es ein Triacetylcöruleïn, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, welches sich, wie die Formel zeigt, nicht vom Cöruleïn selbst, sondern von einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Körper, $C_{20}H_{10}O_6$ ableitet. Wie beim Galleïn erfolgt also auch hier die Acetylirung unter gleichzeitiger Reduction, bezw. Sprengung der Chinonbindung. Das Cörulin dagegen liefert seiner Formel entsprechend ein normales Tetraacetylderivat, $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$.

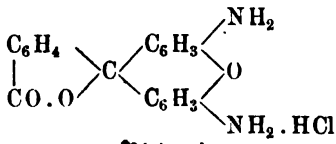
Das Cöruleïn ist ein Farbstoff, welcher mit Chrom gebeizte Baumwolle olivgrün färbt; die Färbungen sind wie diejenigen des Galleïns zwar nicht lebhaft, aber von großer Echtheit. Es wird daher besonders im Kattundruck auch unter dem Namen Alizarin- oder Anthracengrün verwendet. Ein Hinderniß für seine Benutzung war aber seine außerordentliche Schwerlöslichkeit. Es war daher von großer Wichtigkeit, daß es gelang, ähnlich wie bei anderen Farbstoffen (s. Alizarinblau) eine wasserlösliche Bisulfitverbindung des Cöruleïns, $C_{20}H_8O_6 . 2NaHSO_3$ (?) darzustellen. Dieselbe bildet ein dunkel gefärbtes Pulver, welches in heißem Wasser mit schmutzig grüner Farbe löslich ist. Das Product geht unter dem Namen Cöruleïn S. Es kann sowohl auf Baumwolle wie auf Wolle verwendet werden. — Das unlösliche Cöruleïn kann übrigens auch nach Art einer Indigoküpe gefärbt werden, indem man es durch Zinkstaub in Gegenwart von Alkali zu Cörulin reducirt.

Die Rhodamine.

Der bedeutendste technische Fortschritt auf dem Gebiete der Phtaleïne im Laufe des letzten Jahrzehnts ist die Entdeckung der Rhodamine durch M. Ceresole; sie ging im Jahre 1877 aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik hervor. Diese Körper können als die basischen Analogen des Fluoresceïns bezeichnet werden; sie verhalten sich zu diesem wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe zum Aurin:

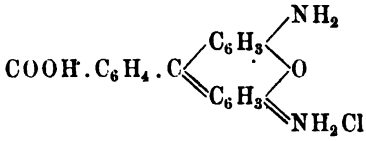


Fluoresceïn

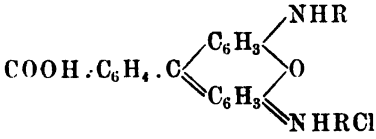


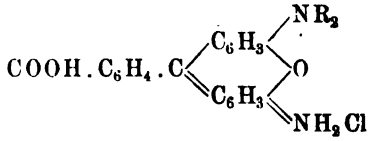
Rhodamin.

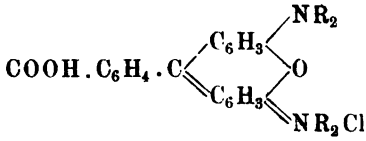
Wie aber bereits oben, S. 1390 entwickelt, ist den Rhodaminen ziemlich sicher die chinoide Structur eigen, wonach die obige Verbindung zu formuliren ist:



Wie sich nun vom Rosanilin durch Einführung von Alkoholradikalen in seine Amidgruppen zahlreiche weitere Farbstoffe ableiten lassen, so ist auch das oben formulirte Rhodamin nur der einfachste Vertreter einer großen Familie gefärbter Verbindungen, deren Typen sich in folgender Weise gestalten:

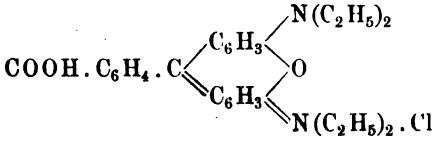






u. s. f.

In der Darstellung dieser Verbindungen liegt gerade der Schwerpunkt der wichtigen Erfindung, vor allem ist das symmetrische Tetraäthylrhodamin



schnell zu technischer Bedeutung gelangt; es wird gewöhnlich kurzweg als Rhodamin oder Rhodamin B bezeichnet.

In ihrem Charakter als Farbstoffe unterscheiden sich die Rhodamine von den Derivaten des Fluoresceïns vor allem durch ihre basische Natur; sie lassen sich daher, außer auf der thierischen Faser, welche sie direct anfärben, auch auf tannirter Baumwolle fixiren. Abweichend vom Fluoresceïn, welches an sich ein gelber Farbstoff ist und erst in seinen Substitutionsproducten rothe Töne giebt, färben die Rhodamine, besonders die am Stickstoff alkylirten, direct roth, und zwar mit um so bläulicherem Ton, je mehr das Molekül durch den Eintritt von Alkylen beschwert ist. Ihre Lösungen zeigen eine starke Fluorescenz, welche zum Theil auch auf den mit Rhodamin gefärbten Fasern sichtbar ist. So färbt das Rhodamin B Wolle und Seide bläulich roth mit starker Fluorescenz, tannirte Baumwolle violettroth ohne Fluorescenz; geölte Baumwolle mit Fluorescenz [1]). — Uebrigens besitzen die Färbungen eine im Vergleiche mit den Fluoresceïnderivaten bedeutend überlegene Echtheit.

Die Bildung der Rhodamine kann auf verschiedene Art herbeigeführt werden; die ursprünglichen Darstellungsmethoden schließen sich an diejenige des Fluoresceïns an. So entsteht das einfachste Rhodamin durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit m-Amidophenol [2]). Aber es läßt sich nicht, wie das Fluoresceïn, durch einfaches Zusammenschmelzen seiner Componenten darstellen; vielmehr bedarf es, wie die Patentschrift sagt, zur Condensation des m-Amidophenols mit Phtalsäureanhydrid, und zum Schutze seiner Amidogruppen der Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure in starkem Ueberschuß. Man trägt z. B. 1,4 kg krystallisirtes salzsaures m-Amidophenol in 10 kg Schwefelsäure 66° B. nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach vollständig erfolgter Auflösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu, und erhitzt drei bis vier Stunden auf 180 bis 190°. Nach dem Erkalten wird die dunkel rothbraune Schmelze in circa 80 Liter Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Es bildet dann grüne, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. Dieselbe bleibt auch nach starkem Ansäuern mit Salzsäure bestehen, verschwindet aber auf Zusatz von Kalilauge. — Aus concentrirten Lösungen des Chlorhydrates wird durch Alkali die Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen gefällt; in Benzol, Aether, Alkohol ꝛc. lösen sie sich leicht. Die Aetherlösung der Base ist farblos; die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. — Durch Zinkstaub und Ammoniak werden die Lösungen des Rhodamins entfärbt, die ursprüngliche Farbe erscheint aber wieder auf Zusatz von Ferricyankalium. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure

[1]) Schultz-Julius, Tabellen, S. 97. — [2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 44002 vom 13. Novbr. 1887.

in wässeriger Lösung wird eine Diazoverbindung gebildet, welche beim Aufkochen Fluoresceïn giebt. — Durch Bromiren wird Rhodamin in einen eosinähnlichen Farbstoff umgewandelt.

Die Rhodaminsalze färben die tannirte Baumwollfaser gelblich roth; zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität. Seine Farbbäder lassen sich nicht vollständig erschöpfen; die Färbungen besitzen aber einen schönen Farbenton und zeichnen sich durch einen beträchtlichen Grad von Lichtbeständigkeit, sowie durch grüne Fluorescenz auf der Faser vor ähnlichen Färbungen mit Eosinfarbstoffen aus.

Zur Darstellung der alkylirten Rhodamine kann man verschiedene Wege einschlagen. Der zuerst angegebene besteht in der Alkylirung des vorher fertig bereiteten Rhodamins, indem man z. B. das Chlorhydrat desselben mit Methyljodid und Methylalkohol, bezw. mit Aethylbromid und Aethylalkohol im Autoclaven drei bis vier Stunden auf 150° erhitzt. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewandten Alkylhalogens erhält man so mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend bläulicherem Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Producte geht man besser von den entsprechend alkylirten m-Amidophenolderivaten $C_6H_4\begin{cases}NR_2\\OH\end{cases}$ aus und condensirt diese im Zustand möglichster Reinheit direct mit Phtalsäureanhydrid.

Die Darstellung des Tetramethylrhodamins durch diese Reaction beschreibt das Patent folgendermaßen: In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-Amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während vier bis fünf Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Am Schluß der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinisch, metallisch grüne Schmelzproduct löst sich in Alkohol mit rein carmoisinrother Farbe, und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten läßt. — Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalates in Wasser ist es indessen zweckmäßig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrates überzuführen. Zu diesem Zwecke wird die fein gepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heißer Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten, wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins in grünen bronceglänzenden Kryställchen ab. — Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze läßt sich in mannigfacher Weise abändern. So kann man das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heißer concentrirter Sodalösung zerlegen, und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch directe Behandlung mit den entsprechen-

den Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln. — Der letztere Weg ist offenbar der für die Bereitung im Großen geeignetere.

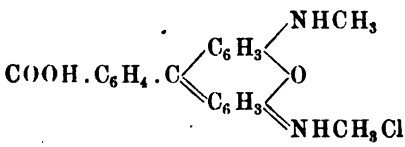
Das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit prächtig carmoisinrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen eine stark orangegelbe Fluorescenz. — Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. — Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letzteren Lösungsmitteln sind farblos, auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtige carmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes. — Zinkstaub und Ammoniak entfärbt die Lösungen schon in der Kälte schnell; Ferricyankalium stellt die Färbung sofort wieder her.

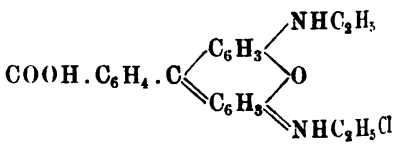
Auf animalischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach essigsaurem Bade mit Tetramethylrhodamin sehr schöne und lichtbeständige Nüancen von zartestem Rosa bis zum vollen Carmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber.

Die Darstellung des Tetraäthylrhodamins wird in ganz analoger Weise durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Diäthyl-m-Amidophenol bewirkt. Seine Eigenschaften sind denen der Tetramethylverbindung ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich, und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Aether[1]). Die Farbe der Lösungen und Färbungen ist etwas bläulicher, als die des methylirten Farbstoffs. Die Verwandtschaft des Tetraäthylrhodamins zur thierischen Faser ist größer als die des Tetramethylkörpers, was um so bemerkenswerther ist, als das nicht alkylirte Rhodamin zu Wolle und Seide überhaupt nur geringe Affinität besitzt (s. o.).

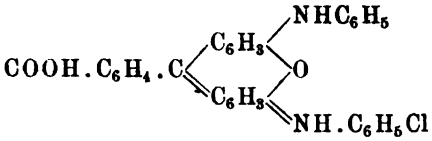
In ähnlicher Weise wie die oben etwas eingehender besprochenen Farbstoffe können auch andere Substitutionsproducte des Rhodamins erhalten werden. Ihre Darstellung ist in verschiedenen Zusatzpatenten zu dem oben citirten Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben[2]). Von hervorragender technischer Wichtigkeit scheinen sie nicht zu sein, und sie sollen deshalb hier nur kurz aufgezählt werden.

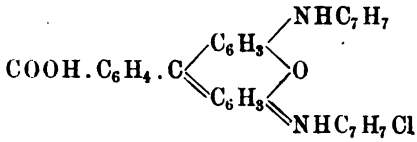
Die symmetrisch constituirten Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyl-Ditolylrhodamine





[1]) Eine auffallende Erscheinung ist hierbei, daß die farblose ätherische Lösung der Base beim Verdunsten den Körper mit dunkelrother Farbe zurück läßt; am besten kann man dies durch Aufgießen auf Fließpapier beobachten. — [2]) D. R.-P. Nr. 45263 v. 14. Februar 1888; Nr. 46354 v. 3. Mai 1888; Nr. 46807 v. 29. April 1888; Nr. 47451 v. 8. März 1888; Nr. 48731 v. 1. Februar 1889; Nr. 59996 v. 17. April 1891; Nr. 69074 v. 23. Juli 1892.

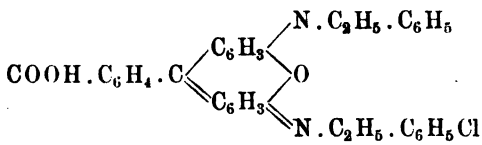




entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit den entsprechenden monosubstituirten m-Amidophenolen, $C_6H_4.OH.NHCH_3$; $C_6H_4.OH.NHC_2H_5$; $C_6H_4.OH.NH.C_6H_5$; $C_6H_4.OH.NH.C_7H_7$. — Die beiden ersten färben in gelbrothen Tönen. Minderalkylirte, gelbstichigere Rhodamine, welche vermuthlich z. Th. mit den vorigen identisch sind, entstehen ferner durch Abspaltung von Alkylgruppen aus den tetraalkylirten Verbindungen[1]). Als Mittel hierzu werden die Chlorhydrate aromatischer Amine, Phenol, Salmiak, Chlorzink, Schwefelsäure oder Salzsäure u. dergl. in Anwendung gebracht. Beispielsweise werden 3 kg salzsaures Tetraäthylrhodamin mit 3 kg salzsaurem Anilin $1^3/_4$ Stunden auf 185 bis 190° erhitzt.

Die Chlorhydrate des Diphenyl- und Ditolylrhodamins sind in Wasser unlösliche Farbstoffe: in Alkohol löst sich ersteres mit violetter, letzteres mit blauviolettter Farbe. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure werden sie wasserlöslich gemacht. Die Sulfosäure des Diphenylrhodamins, in Form ihres Natronsalzes angewandt, färbt Seide violett mit starker Fluorescenz; die Färbungen besitzen einen bemerkenswerthen Grad von Echtheit gegen Luft und Licht.

Das symmetrische Diäthyldiphenylrhodamin



wird durch Verschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit m-Oxyäthyldiphenylamin, $C_6H_4.OH.N.C_2H_5.C_6H_5$ in Gegenwart von Chlorzink erhalten.

Von den meisten der eben besprochenen Farbstoffe lassen sich nun weiter dadurch Substitutionsproducte ableiten, daß bei den verschiedenen Condensationen statt des Phtalsäureanhydrides die Anhydride substituirter Phtalsäuren verwandt werden. Die Patentschriften erwähnen ausführlich die, mittelst Dichlorphtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(COOH)_2$ und β-Oxyphtalsäure, $C_6H_3.OH(COOH)_2$ zu gewinnenden Farbstoffe.

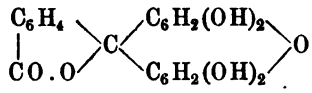
Das so erhaltene Dichlordiphenylrhodamin erzeugt auf Seide ein stark fluorescirendes Blau; die Ausfärbungen des Tetrachlordiphenylrhodamins auf Seide sind grau und zeigen gleichfalls starke Fluorescenz; das β-Oxydiphenylrhodamin giebt auf Wolle und Seide in saurem Bade violette Färbungen von rötherem Tone als diejenigen des Diphenylrhodamins.

---

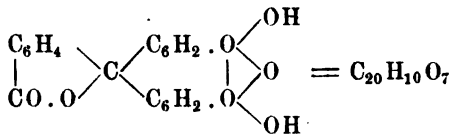
[1]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 63 325 v. 30. Juli 1891.

Gruppe des Galleïns.

Für das Galleïn hatte Baeyer auf Grund seiner Bildungsweise und der Analyse die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ aufgestellt[1]), von der Annahme ausgehend, daß es eine dem Fluoresceïn entsprechende Constitution



besitze. Eine eingehendere Untersuchung des Farbstoffs, welche gleichfalls im Baeyer'schen Laboratorium ausgeführt wurde[2]), hat aber zu einer Modification dieser Auffassung geführt, welche in der Formel

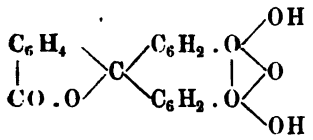


ihren Ausdruck findet. Dieselbe ist um zwei Atome Wasserstoff ärmer als die zuerst angenommene, eine Differenz, welche bei Körpern von so hohem Molekulargewichte innerhalb der Analysenfehler liegt. Ihr wesentlicher Unterschied von jener besteht darin, daß sie an Stelle von zwei Hydroxylgruppen zwei Sauerstoffatome enthält, welche sich in chinon- oder superoxydartiger Bindung befinden. Sie erinnert in diesem Punkte an die früher erörterte Formel des Cörulignons (S. 785 dieses Werkes).

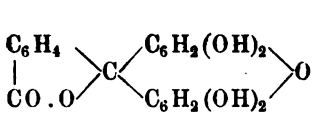
Veranlassung zu der veränderten Auffassung gab das Verhalten des Galleïns zu Reductionsmitteln. Eine Lösung von Galleïn in Kalilauge wird auf Zusatz von Zinkstaub schon in der Kälte entfärbt, oxydirt sich aber an der Luft leicht wieder. Durch Ansäuern der Lösung und Extrahiren mit Aether kann man das Reductionsproduct gewinnen. Es ist durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Galleïn entstanden und man könnte es hiernach für das dem Phenolphtalin entsprechende Gallin ansehen. Indessen seine Eigenschaften widersprechen einer solchen Auffassung. Es besitzt weder die ausgesprochen saure Natur der Phtaline, noch läßt es sich durch Schwefelsäure in ein Phtalidin überführen. Dagegen wird es bei längerem Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub durch abermalige Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in eine Verbindung verwandelt, welche stark sauer reagirt und schon in der Kälte durch Schwefelsäure das dem Phenolphtalidin entsprechende Cörulein liefert. Das erste Reductionsproduct, welches den Namen Hydrogalleïn erhielt, verhält sich hiernach zum Galleïn wie Hydrochinon zu Chinon; das Hydrogalleïn ist als das eigentliche Phtaleïn des Pyro-

[1]) Siehe dieses Werk S. 455. — [2]) Buchka, Liebig's Ann. d. Chem. 209, 249 (1881).

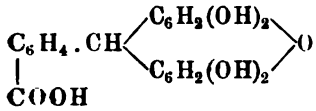
gallols zu betrachten; Alkalien lösen es langsam mit blauer Farbe [1]). Das zweite Reductionsproduct, das Gallin ist das normale Phtalin des Pyrogallols. Bei noch energischerer Wasserstoffzufuhr — mittelst Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure — geht das Galleïn in das dem Phtalol entsprechende Gallol über. Diese Beziehungen finden in den folgenden Formeln ihren Ausdruck:



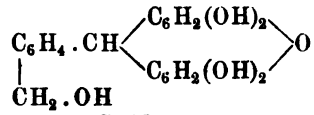
$C_{20}H_{10}O_7$
Galleïn



$C_{20}H_{12}O_7$
Hydrogalleïn

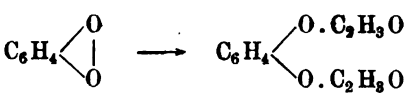


$C_{20}H_{14}O_7$
Gallin



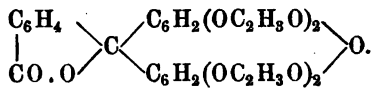
$C_{20}H_{16}O_6$
Gallol.

Die Annahme dieser Formeln setzt voraus, daß bei der Bildung des Galleïns, neben dem Condensationsprocesse zugleich eine Oxydation stattfindet, durch welche zwei Hydroxyle der beiden Pyrogallolmoleküle zu der Gruppe —O—O— oxydirt werden. Vielleicht bildet sich auch in der Schmelze zunächst Hydrogalleïn, welches sich erst bei der weiteren Verarbeitung zu Galleïn oxydirt. Eigenthümlich ist das Verhalten des Galleïns zu Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid, mit denen es einen Tetraacetyl- bezw. Tetrabenzoyläther bildet. Das Hydrogalleïn giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid denselben Tetraacetyläther wie das Galleïn. Nach den obigen Formeln sollte man nur vom Hydrogalleïn ein Tetraacetylderivat erwarten, vom Galleïn aber ein Biderivat. Es hat sich aber gezeigt, daß das gewöhnliche Chinon sich ganz ähnlich verhält: beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet es Diacethylhydrochinon:



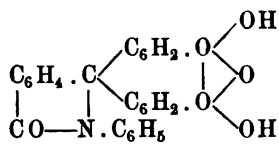
Hier findet also die Acetylirung in Folge einer vorhergehenden Reduction zu Hydrochinon statt, über deren Ursache wir freilich im Dunkel bleiben; in gleichem Sinne verläuft die Acetylirung des Galleïns. Das aus diesem, wie aus dem Hydrogalleïn entstehende Tetraacetylgalleïn besitzt die Formel:

[1]) Dieser Punkt ist nach den Angaben der Originalabhandlung nicht ganz klar: man versteht nicht die leichte Entfärbung des Galleïns durch Zinkstaub und Kali (s. o.). Von einem wahren Phtaleïn wird man natürlich erwarten, daß es mit Alkali eine gefärbte Lösung giebt.



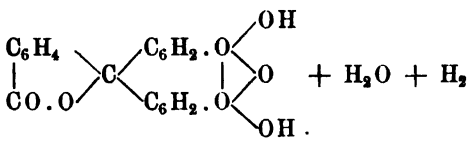
Das Gallin bildet ebenfalls einen Tetraacetyläther, das Gallol aber ein Pentaacetylderivat; beides erklärt sich ohne weiteres aus den obigen Formeln.

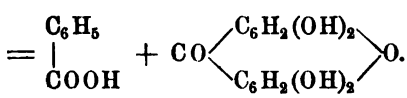
Wird Galleïn mit Anilin und salzsaurem Anilin gekocht, so giebt es das farblose Anilid:



Der Dimethyläther desselben bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 205°[1]).

Im Uebrigen ist noch zu erwähnen, daß das Galleïn durch Behandeln mit Brom, am besten in Eisessig, ein Dibromgalleïn, $C_{20}H_8Br_2O_7$ liefert. — Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in ähnlicher Weise gespalten wie Phenolphtaleïn, welches in Benzoësäure und p-Dioxybenzophenon zerfällt (S. 812). Das Galleïn giebt dabei neben Benzoësäure, unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, das Anhydrid eines Trioxybenzophenons, das Anhydropyrogalloketon:





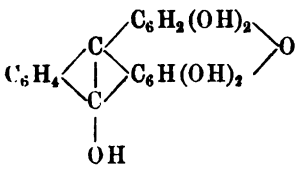
In technischer Beziehung ist zu erwähnen, daß das Galleïn im Laufe der Jahre eine nicht unerhebliche Wichtigkeit erlangt hat, besonders für den Kattundruck. Wird es zusammen mit essigsaurem Chrom aufgedruckt, so giebt es beim Dämpfen ein Violett, ähnlich dem mit Alizarin und Eisenbeize erzeugten. Wie dieses, ist es nicht besonders lebhaft, besitzt aber einen bedeutenden Grad von Echtheit. Es wird, mit Wasser zu einer violetten Paste angerührt, entweder als „Galleïn" oder auch als „Alizarinviolett", „Anthracenviolett" in den Handel gebracht. Die letzteren Bezeichnungen wollen andeuten, daß es in der Art seiner Anwendung und in der Echtheit der erzeugten Färbungen den wirklichen Alizarin- oder Anthracenfarbstoffen an die Seite zu stellen ist.

---

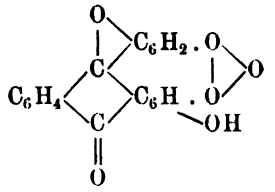
[1]) R. Albert, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2794 (1894).

Die technische Bereitung des Galleïns aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid geschah nach einer Mittheilung von Durand[1]) in der Weise, daß die Mischung der Phtalsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Pyrogallol auf 190 bis 200° erhitzt wird, bis zum Hartwerden der Masse. Das Rohproduct wird mit Wasser gekocht, um Reste der unangegriffenen Componenten zu entfernen; darauf mittelst eines Alkalicarbonats gelöst und durch eine Säure niedergeschlagen, wodurch es in den für die Anwendung als Dampffarbe erforderlichen Zustand feiner Vertheilung versetzt wird. Uebrigens geht man zur fabrikmäßigen Gewinnung des Galleïns jetzt nicht mehr von dem Pyrogallol, sondern von der Gallussäure aus[2]), welche in der Schmelze natürlich in Pyrogallol und Kohlensäure zerfällt. O. Gürke[3]) hat sich dieses Verfahren patentiren lassen, und beschreibt es folgendermaßen: 37,6 kg krystallisirte Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3.COOH + H_2O$, werden mit 17 kg Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 220 bis 235° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden ist. Die Gallussäure kann auch vorher durch Erhitzen auf 100° entwässert werden. — Die Schmelze wird nach dem Pulvern mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und mit 5 Thln. Alkohol behandelt. In Lösung geht Galleïn, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird.

Durch Erhitzen des Galleïns mit concentrirter Schwefelsäure entsteht das Cörulein (S. 456), $C_{20}H_8O_6$, welches durch Reduction in Cörulin, $C_{20}H_{12}O_6$ übergeht. Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Gallin schon bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft oxydirt es sich sehr leicht zu Cörulein. Diesen Bildungsweisen nach entspricht das Cörulin dem Phenolphtalidin, das Cörulein dem Phtalideïn (s. S. 811). Hiermit in Uebereinstimmung sind die Constitutionsformeln dieser Körper, welche Buchka[4]) wahrscheinlich gemacht hat:

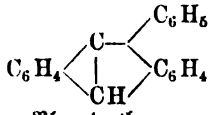


Cörulin



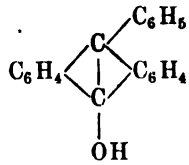
Cörulein.

Wie Phenolphtalidin und Phtalideïn leiten sich hiernach beide Körper vom Phenylanthracen ab, und zwar das Cörulin, ebenso wie Phtalidin von einem Phenylanthranol, das Cörulein gleich dem Phtalideïn vom Phenyloxanthranol:

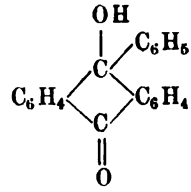


Phenylanthracen

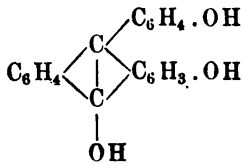
[1]) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1878, p. 326. — [2]) P. Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 320. — [3]) D. R.-P. Nr. 30648 vom 27. Aug. 1884; Nr. 32830 vom 5. März 1885. — [4]) l. c.



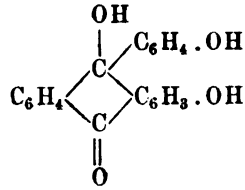
Phenylanthranol



Phenyloxanthranol



Phenolphtalidin



Phenolphtaliderin.

Doch sind beim Cörulin und Cöruleïn in Folge der größeren Anzahl der Hydroxyle und der im Cöruleïn noch vorhandenen Chinongruppe die Verhältnisse complicirter.

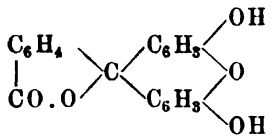
Die Zugehörigkeit zur Reihe des Phenylanthracens wurde von Buchka dadurch bewiesen, daß er das Cöruleïn durch Erhitzen mit Zinkstaub in diesen Kohlenwasserstoff überführte.

Wird das Cöruleïn, $C_{20}H_8O_6$ mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so liefert es ein Triacetylcöruleïn, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, welches sich, wie die Formel zeigt, nicht vom Cöruleïn selbst, sondern von einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Körper, $C_{20}H_{10}O_6$ ableitet. Wie beim Galleïn erfolgt also auch hier die Acetylirung unter gleichzeitiger Reduction, bezw. Sprengung der Chinonbindung. Das Cörulin dagegen liefert seiner Formel entsprechend ein normales Tetraacetylderivat, $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$.

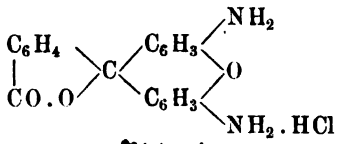
Das Cöruleïn ist ein Farbstoff, welcher mit Chrom gebeizte Baumwolle olivgrün färbt; die Färbungen sind wie diejenigen des Galleïns zwar nicht lebhaft, aber von großer Echtheit. Es wird daher besonders im Kattundruck auch unter dem Namen Alizarin- oder Anthracengrün verwendet. Ein Hinderniß für seine Benutzung war aber seine außerordentliche Schwerlöslichkeit. Es war daher von großer Wichtigkeit, daß es gelang, ähnlich wie bei anderen Farbstoffen (s. Alizarinblau) eine wasserlösliche Bisulfitverbindung des Cöruleïns, $C_{20}H_8O_6 . 2NaHSO_3$ (?) darzustellen. Dieselbe bildet ein dunkel gefärbtes Pulver, welches in heißem Wasser mit schmutzig grüner Farbe löslich ist. Das Product geht unter dem Namen Cöruleïn S. Es kann sowohl auf Baumwolle wie auf Wolle verwendet werden. — Das unlösliche Cöruleïn kann übrigens auch nach Art einer Indigoküpe gefärbt werden, indem man es durch Zinkstaub in Gegenwart von Alkali zu Cörulin reducirt.

Die Rhodamine.

Der bedeutendste technische Fortschritt auf dem Gebiete der Phtaleïne im Laufe des letzten Jahrzehnts ist die Entdeckung der Rhodamine durch M. Ceresole; sie ging im Jahre 1877 aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik hervor. Diese Körper können als die basischen Analogen des Fluoresceïns bezeichnet werden; sie verhalten sich zu diesem wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe zum Aurin:

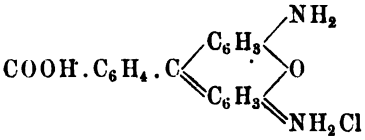


Fluoresceïn

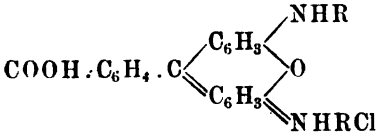


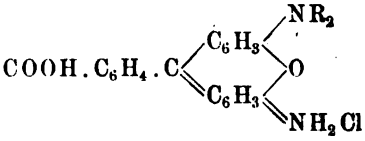
Rhodamin.

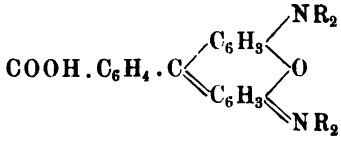
Wie aber bereits oben, S. 1390 entwickelt, ist den Rhodaminen ziemlich sicher die chinoide Structur eigen, wonach die obige Verbindung zu formuliren ist:



Wie sich nun vom Rosanilin durch Einführung von Alkoholradikalen in seine Amidgruppen zahlreiche weitere Farbstoffe ableiten lassen, so ist auch das oben formulirte Rhodamin nur der einfachste Vertreter einer großen Familie gefärbter Verbindungen, deren Typen sich in folgender Weise gestalten:

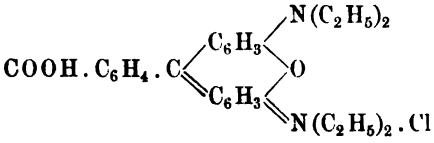






u. s. f.

In der Darstellung dieser Verbindungen liegt gerade der Schwerpunkt der wichtigen Erfindung, vor allem ist das symmetrische Tetraäthylrhodamin



Zur Gewinnung des Diäthylrhodamins aus dem Fluoresceïnchlorid bedarf es des Diäthylamins. Für die Bereitung dieser Base giebt es verschiedene Quellen. Sie bildet sich beim Erhitzen von Weingeist und Chlorzinkammoniak auf 260°, wobei aber zugleich beträchtliche Mengen von Aethylamin, Triäthylamin und Aethylen gebildet werden [1]). — Ferner entsteht Diäthylamin, und zwar als Hauptproduct, neben geringeren Mengen der primären und tertiären Base, wenn das rohe Aethylchlorid, welches als Nebenproduct bei der Chloralfabrikation auftritt, bei Wasserbadtemperatur mit alkoholischem Ammoniak digerirt wird [2]). Die Isolirung der einzelnen Basen aus einem solchen Gemische wird nach Hofmann auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Oxalsäureäther bewirkt. Nachdem die Basen zunächst als Chloride durch die Schwerlöslichkeit des Salmiaks in Alkohol von der Hauptmenge des Ammoniaks befreit sind, werden sie in Sulfate übergeführt, und der letzte Rest Ammoniak durch starken Alkohol als Ammoniumsulfat entfernt. Darauf werden die Basen durch Aetznatron abgeschieden, in Wasser aufgenommen und bei 0° mit Oxaläther versetzt. Dieser wirkt nur auf die primäre und secundäre Base ein, unter Bildung von Aethyloxamid bezw. Diäthyloxaminsäureester:

$$2\,C_2H_5.NH_2 + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NHC_2H_5 \\ | \\ CO.NHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH$$

$$(C_2H_5)_2.NH + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO.N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH$$

Das unverändert gebliebene Triäthylamin wird abdestillirt. — Der Rückstand besteht aus festem Aethyloxamid und flüssigem Diäthyloxaminsäureester, welche durch Pressen getrennt und mit Kali zerlegt werden. — Wie man sieht, ist dieser Proceß für eine Anwendung im Großen etwas complicirt.

Ein anderer, zwar indirecter Weg führt schließlich ohne Weiteres zu reinem Diäthylamin. Er beruht auf der, im Baeyer'schen Laboratorium aufgefundenen Zerlegung der Nitrosodialkylaniline durch verdünnte Natronlauge:

$$\underset{\text{Nitrosodiäthylanilin}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown NO \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Nitrosophenol}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NO \end{matrix}} + \underset{\text{Diäthylamin.}}{NH(C_2H_5)_2}\ ^{3)}$$

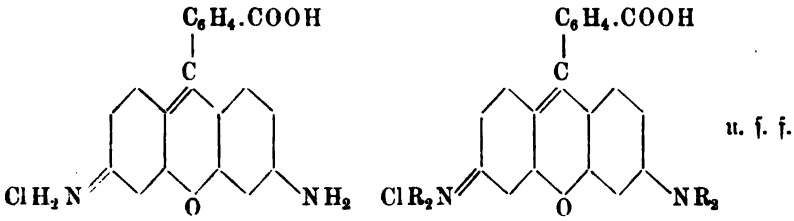
Da Nitrosodiäthylanilin sehr leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylanilin erhalten wird, so ist diese Methode zur Darstellung des reinen Diäthylamins sehr bequem. Eine andere Frage ist, was im Großbetriebe mit dem als Nebenproduct auftretenden Nitrosophenol zu machen wäre.

Die Analogie in der Bildungsweise der Rhodamine und des Fluoresceïns weist auf analoge Constitution hin. Dieser Schluß wird durch die genetischen

---

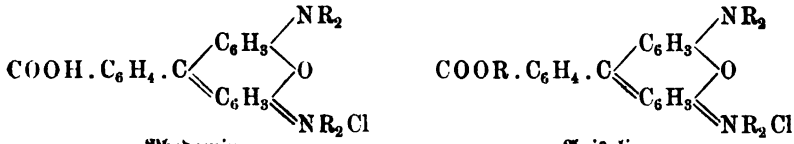
[1]) Merz und Gasiorowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 637 (1884). — [2]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 3, 109, 776 (1870). — [3]) A. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 621 (1875).

Beziehungen — Ueberführung des einfachsten Rhodamins in Fluorescein (S. 1413) und Darstellung der Rhodamine aus dem Fluoresceïnchlorid (S. 1420) — bestätigt. Es ergeben sich demnach die aufgelösten Formeln:



Anisoline.

Wie bereits oben (S. 1390) dargelegt, werden die Rhodamine durch Behandlung mit esterificirenden Agentien in höher alkylirte Verbindungen übergeführt, welche den Namen Anisoline erhalten haben. Es sind werthvolle Farbstoffe, welche sich von den Rhodaminen durch einen blaueren Ton und erhöhte Affinität zur Faser unterscheiden. Zugleich besitzen sie eine stärkere Basicität, was sich aus der ihnen zukommenden Formel leicht erklärt:



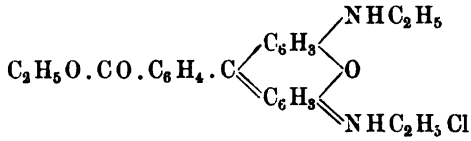
Rhodamin Anisolin.

Bei den Rhodaminen wird der basische Charakter durch die freie Carboxylgruppe abgeschwächt; bei den Anisolinen ist letztere durch die Esterification neutralisirt.

Die Anisoline wurden nahezu gleichzeitig von P. Monnet[1]) und A. Bernthsen[2]) entdeckt, ihre wahre Natur aber durch letzteren erkannt. Auf ihre Darstellung sind von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. mehrere Patente genommen worden[3]). Man kann entweder von den di- oder den tetraalkylirten Rhodaminen ausgehen. Diese werden mit Alkylhalogenüren oder auch nur mit den Alkoholen in Gegenwart von Mineralsäuren behandelt; auch genügt es, die Salze der Rhodamine mit den betreffenden Alkoholen auf 150 bis 180° zu erhitzen. Der Aethylester des Diäthylrhodamins:

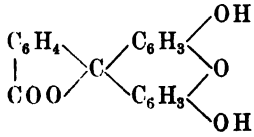
---

[1]) Bull. soc. chim. 7 [3], 523 (1892). — [2]) Chem. Ztg. 16, 1956 (1892). — [3]) D. R.-P. Nr. 66238 vom 12. December 1891; Nr. 71490 vom 11. März 1892; Nr. 73451 vom 15. März 1892; Nr. 73573 vom 24. Mai 1892; Nr. 73880 vom 24. Mai 1892.

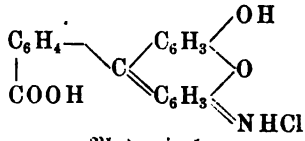


ist unter der Bezeichnung Rhodamin 6 G in den Handel gebracht worden. Dieser Farbstoff steht in der Färbung dem Phloxin und Rose bengale nahe, übertrifft letztere aber an Lichtechtheit und durch eine bemerkenswerthe Affinität zur ungebeizten Baumwolle.

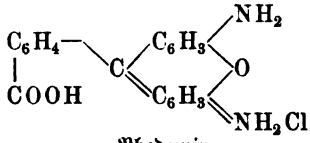
Im Anschluß an die Rhodamine ist hier kurz noch eine neue Klasse von Farbstoffen zu besprechen, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den Fluoresceïnen und den Rhodaminen stehen. Sie enthalten eine basische und eine Phenolgruppe und werden daher passend als Rhodaminole bezeichnet:



Fluoresceïn



Rhodaminol



Rhodamin.

Die Darstellung der dialkylirten Rhodaminole ist Gegenstand verschiedener Patente, obwohl dieselben eine erhebliche technische Wichtigkeit nicht zu haben scheinen. So erhält man ein Dimethylrhodaminol durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Dimethylamin [1]).

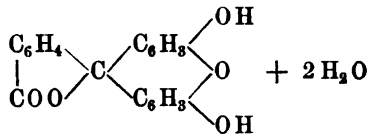
Die Reaction geht aber leicht weiter und führt dann zur Bildung von Dimethylrhodamin.

Ferner entstehen die Rhodaminole durch Erwärmen der Rhodamine mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen, wie Natriumcarbonat, Natriumacetat, Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink [2]). Offenbar findet dabei eine partielle Abspaltung secundärer Amine, resp. Austausch des Aminrestes gegen Hydroxyl statt.

Ein anderer Weg zur Darstellung der Rhodaminole ist von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. angegeben worden [3]). Derselbe nimmt seinen Ausgang von dem, durch vorsichtiges Schmelzen von Fluoresceïn mit Aetznatron entstehenden, von Baeyer Monoresorcinphtaleïn genannten Körper:

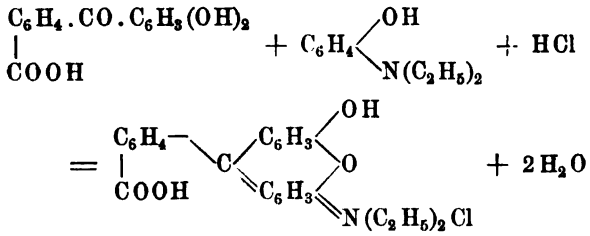
---

[1]) L. Cassella und Co., D. R.-P. Nr. 56 293 vom 16. Januar 1890. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 65 195 vom 18. März 1892. — [3]) D. R.-P. Nr. 54 085 vom 9. August 1889.



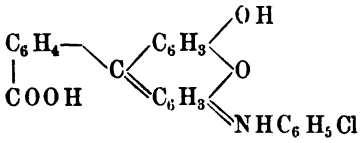
$$= C_6H_4(OH)_2 + \begin{matrix} C_6H_4 . CO . C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Diese Verbindung ist neuerdings auch als Dioxybenzoylbenzoösäure bezeichnet worden. Schmilzt man sie in Gegenwart von Condensationsmitteln mit alkylirten m-Amidophenolen zusammen, so verbindet sie sich mit diesen, z. B.:



Diäthylrhodaminol.

In analoger Weise wird mittelst Phenylamidophenol ein Phenylrhodaminol:



erhalten.

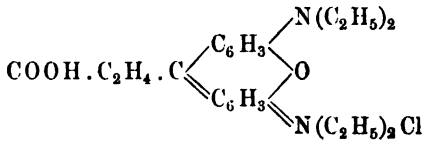
Mit Mono- und Dibromdioxybenzoylbenzoösäure resultiren die entsprechenden bromirten Farbstoffe, die so erhaltenen Verbindungen zeigen zugleich phenolartigen und basischen Charakter; die Färbungen liegen zwischen Gelbroth, Ponceau und Carmoisin.

Die Rhodaminole können auch in Rhodamine übergeführt werden, indem man sie zunächst durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt, und dieses mit Diäthylamin resp. einem Salze desselben erhitzt [1]).

Wie die Phtalsäure, so lassen sich auch andere zweibasische Säuren, welche zur Anhydridbildung geneigt sind, mit Phenolen condensiren; unter ihnen ist die Bernsteinsäure schon längst in dieser Hinsicht untersucht worden, und

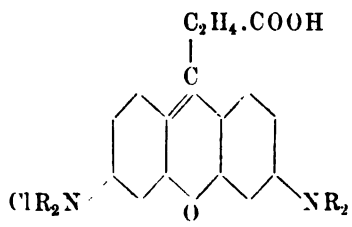
[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 54 684 vom 2. April 1890.

man erhielt mit ihrer Hülfe das dem Fluoresceïn durchaus entsprechende Resorcinsuccineïn (siehe S. 454). — Auch mit den alkylirten m-Amidophenolen läßt sich Bernsteinsäureanhydrid condensiren. Man gelangt so zu Verbindungen, welche wohl passend als Succinorhodamine bezeichnet werden dürften, und deren Herstellung auf diesem Wege den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. patentirt wurde[1]). Das Succineïn des Diäthyl-m-Amidophenols wird als Chlorhydrat unter der Marke Rhodamin S in den Handel gebracht. Seine Constitution dürfte, nach Analogie der Phtalsäurerhodamine, in der Formel:



ihren Ausdruck finden. Es ist dem gewöhnlichen Rhodamin in der Färbung und Fluorescenz sehr ähnlich, besitzt aber eine größere Färbkraft, und vor allem die wichtige Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in schwach essigsaurem Bade bei 40 bis 50° direct anzufärben. Für Wolle ist es ungeeignet, dagegen können seidene und halbseidene Gewebe direct angefärbt werden[2]). — Das Patent beschreibt die Darstellung des tetramethylirten Succinorhodamins folgendermaßen: 5 kg Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden mit 12 kg m-Oxydimethylanilin (Dimethyl-m-Amidophenol) und 2 kg Chlorzink während drei Stunden auf 170° im Oelbade erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein pulverisirt und in heißer Salzsäure gelöst. Das neue Product geht hierbei unter prachtvoll blaurother Färbung in Lösung. Beim Abkühlen des Filtrates scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in schönen braunen Nadeln aus. — Nach einem Patent der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[3]) werden die Succinorhodamine durch Erhitzen von Resorcinsuccineïn mit secundären Aminen erhalten, ganz analog der oben erwähnten Darstellung der Rhodaminole aus dem Fluoresceïn[4]).

Die näheren Constitutionsverhältnisse der Succinorhodamine finden ihren Ausdruck in der aus Analogie sich ergebenden Formel



[1]) D. R.-P. Nr. 51 983 v. 15. Decbr. 1888. — [2]) P. Friedländer, Theerfarbstoffe II, 87. — [3]) D. R.-P. Nr. 54 997 vom 16. Juni 1890. — [4]) Siehe o. S. 1424.

Die Bernsteinsäure, deren man zur Darstellung dieser Farbstoffe bedarf, wurde früher ausschließlich durch Destillation des Bernsteins bereitet. Die verschiedenen synthetischen Bildungsreihen besitzen ein hohes theoretisches Interesse, aber zur Darstellung der Säure eignen sie sich nicht. Diese entsteht ferner bei verschiedenen Gährungsprocessen. Bei der Alkoholgährung tritt sie nur als untergeordnetes Nebenproduct auf. Dagegen stellte sie Liebig[1]) durch Gährung des aus Vogelbeersaft bereiteten rohen äpfelsauren Calciums mittelst faulen Käses dar. Der Proceß ist als eine Bacterienwirkung aufzufassen, durch welche die Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reducirt wird:

$$\begin{array}{l} CH.OH.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + H_2O.$$

Neuerdings hat F. König[2]) gefunden, daß Bernsteinsäure in reichlicher Menge durch Gährung von weinsaurem Ammonium erhalten werden kann, so daß er diese Bildungsweise als zweckmäßige Darstellungsmethode empfiehlt. 2 kg Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 Liter verdünnt. Man fügt die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und wenige Gramm Chlorcalcium zu und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man leicht durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und Stehenlassen erhält; nach wenigen Tagen ist sie trübe geworden und wimmelt von Bacterien. Man überläßt die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt und der Temperatur von 25 bis 30° sich selbst, bis die schwache Gasentwickelung aufhört und in der Flüssigkeit sich keine Weinsäure mehr nachweisen läßt, was nach 6 bis 8 Wochen der Fall ist. Alsdann wird die nicht filtrirbare Flüssigkeit eingedampft, bis das in ihr enthaltene Ammoniumcarbonat verjagt ist, mit Eiweiß geklärt und unter Zusatz von Kalkmilch so lange gekocht, bis eine bleibende alkalische Reaction eingetreten und das reichlich sich entwickelnde Ammoniak verdampft ist. Nach dem Erkalten wird der bernsteinsaure Kalk abgepreßt, mit Schwefelsäure zersetzt und die Bernsteinsäure auf bekannte Weise erhalten und gereinigt. Aus 2 kg Weinsäure resultiren auf diese Weise über 500 g reine Bernsteinsäure.

Als Nebenproduct bei diesem Processe entstehen noch Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren und stickstoffhaltige Substanzen. Die Hauptreactionen formulirt König in folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{2 Mol. Weinsäure}}{2\,C_4H_6O_6} = \underset{\text{2 Mol. Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2} + 5\,CO_2 + 2H_2$$

$$\underset{\text{1 Mol. Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2\,H_2 = \underset{\text{1 Mol. Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + 2\,H_2O$$

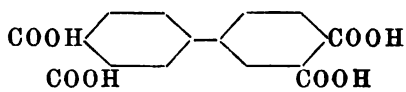
Hiernach würden aus 2 kg Weinsäure theoretisch 524 g Bernsteinsäure entstehen, was mit der erhaltenen Menge in befriedigender Uebereinstimmung

[1]) Liebig's Annalen der Chemie 70, 104 (1849). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 211 (1881); 15, 172 (1882).

ist. — 2 Mol. Weinsäure würden demnach durch den Gährungsproceß in 2 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Wasserstoff gespalten und durch den entwickelten Wasserstoff ein drittes Molekül Weinsäure zu Aepfelsäure reducirt. — Die Reaction führt also nur ein Drittel der angewandten Weinsäure in Bernsteinsäure über; dennoch erscheint sie, gegenüber den anderen Methoden, als vortheilhafte Darstellung, und dies um so mehr, als man zu ihrer Ausführung nicht der krystallisirten Weinsäure bedarf, sondern direct die Lösung derselben verwenden kann, wie sie bei der Zersetzung des Calciumtartrates durch Schwefelsäure erhalten wird.

Wie die Phtalsäurerhodamine, so lassen sich auch die entsprechenden Derivate der Bernsteinsäure durch Esterification in höher alkylirte Farbstoffe, „Anisoline" überführen [1]). Auch diese besitzen eine viel größere Affinität zur pflanzlichen und thierischen Faser, als die nicht esterificirten Farbstoffe.

Auch andere zweibasische Säuren, welche Anhydride bilden können, geben durch Condensation der letzteren mit Resorcin Fluoresceïne. Diese gleichen in ihren Eigenschaften durchaus dem Phtalsäurefluoresceïn, insbesondere lösen sie sich in Alkalien mit starker Fluorescenz. So wurden die Fluoresceïne der Maleïnsäure [2]), der Citraconsäure [3]), der Camphersäure [4]), der Truxillsäure [5]), der Diphtalsäure [6]) dargestellt. Die letztere Säure:



liefert beim Schmelzen mit Resorcin ein „Difluoresceïn", dasselbe gleicht dem gewöhnlichen Fluoresceïn und giebt mit Brom ein „Dieosin", welches in seinen Farbeigenschaften von dem gewöhnlichen Eosin nur wenig verschieden ist.

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 72576 vom 2. April 1892. — [2]) Lunge und Burckhardt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1598 (1884). — [3]) Hewitt, Journ. Chem. Soc. **1891**, I, 301; **1893**, I, 677. — [4]) N. Collie, ibid. **1893**, I, 961. — [5]) C. Liebermann u. R. Sachse, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, 835 (1893). — [6]) R. Löwenherz, ibid. **26**, 2486 (1893).

Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Die Kenntniß farbiger Derivate des Chinolins ist so alt, wie die Industrie der künstlichen Farbstoffe überhaupt. Ihre chemische Constitution blieb freilich theilweise lange in Dunkel gehüllt, oder sie ist es noch jetzt; und die technische Bedeutung dieser Körper ist eine sehr verschiedene — nur wenige von ihnen spielen eine nennenswerthe Rolle in der Industrie [1]).

Am längsten bekannt sind die **Cyanine**. Der erste Vertreter dieser Gruppe wurde 1856 von Greville Williams aus Cinchonin erhalten, und zwar durch Einwirkung von Amyljodid auf ein durch Destillation des Alkaloids mit Aetznatron gewonnenes Basengemenge. Letzteres, damals als Chinolin bezeichnet, erwies sich später als ein Gemenge dieser Base mit Lepidin (γ-Methylchinolin), und es ergab sich ferner, daß reines, von Homologen freies Chinolin der Cyaninbildung gar nicht fähig ist [2]). Die Analogie mit dem Rosanilinprocesse liegt auf der Hand, und es ist wohl anzunehmen, daß bei der Bildung der Cyanine die Methylgruppe des Lepidins eine ähnliche Rolle spielt, wie diejenige des p-Toluidins in der Fuchsinschmelze.

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und Lepidin mit einem Alkyljodid in Gegenwart von Alkali, so entstehen, je nach der Natur des Alkyls, verschiedene Cyanine. Die chemische Natur dieser Farbstoffe ist noch nicht erforscht. In der Textilindustrie haben sie keine Anwendung wegen ihres hohen Preises und ihrer großen Empfindlichkeit gegen das Licht. Gerade letztere Eigenschaft befähigt sie aber zu einer eigenthümlichen Wirkung, welche eine gewisse Anwendung in der Photographie gefunden hat: sie erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Silberplatten gegen gewisse Farben, und werden daher, in Verbindung mit anderen ähnlich wirkenden Farbstoffen, als sogenannte optische Sensibilisatoren zur Erzeugung orthochromatischer Platten benutzt. Wir werden beim Chinolinroth Gelegenheit haben, hierauf noch einmal kurz zurückzukommen.

---

[1]) Zu den Chinolinderivaten gehört auch das in der Berberitzenwurzel und auch sonst im Pflanzenreiche vorkommende Berberin. Es ist zugleich ein Alkaloid und ein Farbstoff, welcher auch in der Färberei noch eine gewisse Anwendung hat oder hatte. — [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. der Chem. 1862, 351.

Das einfachste Cyanin entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Jodmethylate des Chinolins und Lepidins; seine Formel ist $C_{21}H_{19}N_2J$ und seine Bildung dürfte in der Gleichung

$$C_9H_7N.CH_3J + C_{10}H_9N.CH_3J + O = C_{21}H_{19}N_2J + HJ + H_2O$$

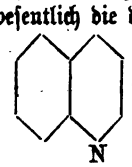
ihren Ausdruck finden [1]).

Mit Aethyljodid erhält man das entsprechende Aethylderivat $C_{23}H_{23}N_2J$. Das Amylcyanin von Williams entsteht nach Hofmann aus reinem Lepidin und besitzt die Formel $C_{30}H_{39}N_2J$.

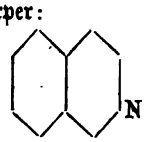
Auch das dem Lepidin isomere Chinaldin (α-Methylchinolin) ist der Cyaninbildung fähig, und giebt mit Chinolin und Aethyljodid einen dem obigen isomeren Farbstoff $C_{23}H_{23}N_2J$.

Die Cyanine sind stark basische Farbstoffe; ihre Jodide werden nur durch Silberoxyd zerlegt. Sie bilden schön krystallisirte einsäurige Salze, welche die thierische Faser blau färben. Außer gegen Licht sind diese Färbungen aber auch gegen Säuren sehr unbeständig, da diese die Farbsalze sehr leicht in farblose saure Salze überführen.

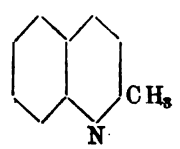
Chinolinroth. Dieser schöne Körper, welcher durch seine prachtvoll rothe Farbe und eine stark gelbe Fluorescenz seiner Lösungen ausgezeichnet ist, wurde 1882 von E. Jacobsen entdeckt und von A. W. Hofmann [2]) näher untersucht. Er wurde zuerst durch Erhitzen von Steinkohlenchinolin mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid erhalten. Die eingehende Prüfung hat dann gezeigt, daß auch dieser Farbstoff aus reinem Chinolin nicht entsteht, sondern daß an seiner Bildung in erster Linie die in dem Steinkohlenproducte enthaltenen, dem Chinolin isomeren bezw. homologen Basen betheiligt sind. Das Theerchinolin enthält wesentlich die drei Körper:



Chinolin



i-Chinolin



Chinaldin (α-Methylchinolin).

Versuche mit künstlich hergestellten Mischungen der reinen Basen haben nun ergeben, daß unter allen Umständen die Anwesenheit des Chinaldins zur Bildung des rothen Farbstoffs erforderlich ist; dagegen erhält man zwei isomere Verbindungen, je nachdem man für die Synthese — neben Chinaldin und Benzotrichlorid — das eine oder das andere der beiden isomeren Chinoline verwendet. Sie wurden von Hofmann als Chinolinroth und i-Chinolinroth unterschieden. Zusammensetzung und Bildungsweise der Farbstoffe ergiebt sich aus folgender Gleichung:

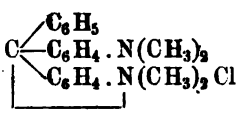
$$\underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + \underset{\text{Chinaldin}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{Benzotrichlorid}}{C_7H_5Cl_3} = \underset{\text{Chinolinroth.}}{C_{26}H_{19}N_2Cl} + 2HCl$$

[1]) W. Spalteholz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1847 (1883). S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Ibid. 16, 1501 (1883); 17, Ref. 48 (1884); 18, Ref. 74 (1885). — [2]) Ibid. 20, 4 (1887).

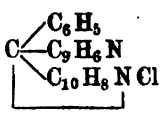
Die Ausbeute bei der Durchführung dieser Reactionen ist stets eine geringe. Bei Anwendung von Steinkohlenchinolin betrug sie im Mittel etwa 5 Proc. des in Arbeit genommenen Chinolins; eine Mischung gleicher Molecüle reinen, synthetischen Chinolins und Chinaldins ergab 1 bis 1,5 Proc., während aus der entsprechenden Mischung von i-Chinolin und Chinaldin 9 bis 12 Proc. vom Gewichte des Basengemenges an Farbstoff erhalten wurden. Demnach kann es als gewiß betrachtet werden, daß das fabrikmäßig mittelst Steinkohlenchinolin erzeugte Chinolinroth hauptsächlich aus Chinaldin und i-Chinolin entsteht, und daß demnach das i-Chinolinroth den Hauptbestandtheil des technischen Productes bildet.

Uebrigens sind die beiden isomeren Farbstoffe einander außerordentlich ähnlich. Der mittelst i-Chinolin oder Steinkohlenchinolin erzeugte Körper besitzt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen; seine Lösungen sind von intensiv rother Farbe und gelbrother Fluorescenz. Seide färbt er prachtvoll eosinroth und zeigt auch auf der Faser eine sehr starke Fluorescenz; die Färbungen sind aber so lichtempfindlich, daß eine Verwendung in der Textilindustrie ausgeschlossen ist.

Die Bildung des Chinolinroths erinnert an diejenige des Malachitgrüns, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß ihm eine diesem ähnliche Constitution zukommt:



Malachitgrün



Chinolinroth.

In diesem Falle muß der Methankohlenstoff des Benzotrichlorids zur Bildung eines triphenylmethanähnlichen Complexes führen; offenbar wird aber auch der Methylgruppe des Chinaldins eine wesentliche Rolle bei der Farbstoffbildung zukommen, worüber bisher noch nichts Näheres bekannt ist. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammon giebt das Chinolinroth unter Abspaltung von Benzylmercaptan, $C_6H_5.CH_2.SH$ einen Körper $C_{19}H_{14}N_2$; bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht eine Base $C_{17}H_{15}N$.

Das Chinolinroth ist ein sogenannter optischer Sensibilisator, d. h. es besitzt die Fähigkeit, photographische Silberplatten für gewisse Lichtarten empfindlich zu machen, welche sonst auf dieselben nur eine geringe Einwirkung ausüben. Zwischen einer photographischen Aufnahme und ihrem Original besteht bekanntlich insofern meist eine nur unvollständige Uebereinstimmung, als viele Theile des letzteren in der Photographie weit dunkler bezw. lichtschwächer erscheinen, als in der Wirklichkeit. Besonders rothe, gelbe und grüne Gegenstände werden dunkel, fast schwarz, so daß auch die Einzelheiten ihrer Formen vielfach kaum zu erkennen sind, während Körper von blauer Farbe von der Photographie mit bedeutend größerer Helligkeit wiedergegeben werden. Sehr störend macht dieser Umstand sich bei der Aufnahme von Landschaften geltend, in welchen der Baumschlag in Folge dessen gewöhnlich nur in mehr oder weniger formlosen dunklen Massen erscheint.

Die Ursache dieser Unvollkommenheit liegt darin, daß die Empfindlichkeit der photographischen Silberplatte für Strahlen verschiedener Wellenlänge keineswegs derjenigen der menschlichen Netzhaut entspricht. Dieser Unterschied tritt deutlich zu Tage, wenn man das Sonnenspectrum photographirt und das Bild mit dem durch unser Auge direct wahrgenommenen Spectrum vergleicht. Während in letzterem das Helligkeitsmaximum im Gelb liegt, erscheinen die dem Roth, Grün und Gelb entsprechenden Theile des Spectrums in der Photographie fast ganz dunkel, und das Intensitätsmaximum des photographirten Sonnenspectrums liegt im Blau. — Da nun die natürlichen Farben der Körper fast ausnahmslos Mischfarben sind, in welchen bald Strahlen größerer, bald solche von kleinerer Wellenlänge vorherrschen, so leuchtet ein, daß die Photographie farbiger Gegenstände hinsichtlich der Helligkeit ihrer einzelnen Theile stets mehr oder weniger von dem Netzhautbilde abweichen muß.

Im Jahre 1873 hat H. W. Vogel ein Princip entdeckt, welches diesen Fehler der Photographie, wenn nicht ganz zu beseitigen, so doch bedeutend zu vermindern gestattet. Es besteht darin, der empfindlichen Silberplatte gewisse Farbstoffe beizumischen, welche einzelne Lichtarten besonders stark absorbiren. Die photographischen Silberpräparate sind für Strahlen verschiedener Brechbarkeit in dem Maße empfindlich, als sie dieselben absorbiren. Vogel hat nun die Erfahrung gemacht, daß auch beigefügte Farbstoffe die Sensibilität der Platte für die von ihnen zurückgehaltenen Lichtarten erhöhen können, und er wurde so zum Entdecker der „optischen Sensibilisatoren".

Das von ihm erschlossene, für die praktische Photographie bedeutungsvolle Gebiet wurde auch von J. M. Eder besonders erfolgreich bearbeitet. Ein näheres Eingehen auf den interessanten Gegenstand ist hier nicht möglich, und muß deshalb auf das Vogel'sche Handbuch der Photographie verwiesen werden [1]). Es sei nur noch erwähnt, daß die Zahl der für diesen Zweck praktisch brauchbaren Farbstoffe relativ nur klein ist. Am wichtigsten sind das Eosin und andere Derivate des Fluoresceïns, welche die Empfindlichkeit für Grün, Grüngelb und Gelb erregen. Ferner das Chinolinroth für Grün, Gelb und Orange und Cyanin für Orange und Roth. Auch eine Mischung von Chinolinroth und Cyanin wurde von Vogel verwendet und als Azalin bezeichnet. — Als Rotherreger ist noch das Chlorophyll von Becquerel erkannt worden, aber bisher nur in beschränktem Maße zur Anwendung gekommen.

Flavanilin. Dieser gelbe Farbstoff wurde 1881 durch Ch. Rudolph entdeckt; er erhielt ihn durch längeres Erhitzen von Acetanilid mit Zinkchlorid auf 250 bis 270°. Auf seine Darstellung wurden mehrere Patente genommen [2]), aber später wieder fallen gelassen. Eingehend untersucht wurde das Flavanilin durch O. Fischer, welcher seine Constitution ermittelte [3]). —

---

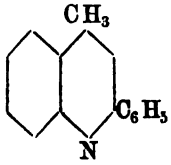
[1]) Handb. d. Photographie von Prof. Dr. H. W. Vogel, 4. Auflage, I. Theil, S. 202 ff., 277 ff., Berlin 1890. — [2]) D. R.-P. Nr. 19766 vom 10. December 1881; Nr. 21682 vom 6. April 1882. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 1500 (1882); 16, 68 (1883); 17, 2925 (1884); 19, 1036 (1886).

Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ und bildet sich nach der Gleichung:

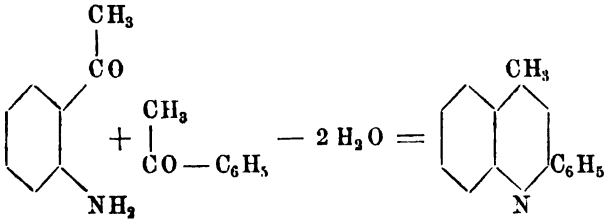
$$2\,C_6H_5.NH.C_2H_3O - 2\,H_2O = C_{16}H_{14}N_2.$$

Es ist ein basischer Farbstoff, dessen einsäurige Salze die thierischen Fasern gelb anfärben. Die freie Base löst sich in Aether mit stahlblauer Fluorescenz. — Durch Sulfuriren des Farbstoffes entsteht das seiner Zeit als Flavanilin S bezeichnete Product, welches Wolle in saurem Bade mit grüner Fluorescenz färbt.

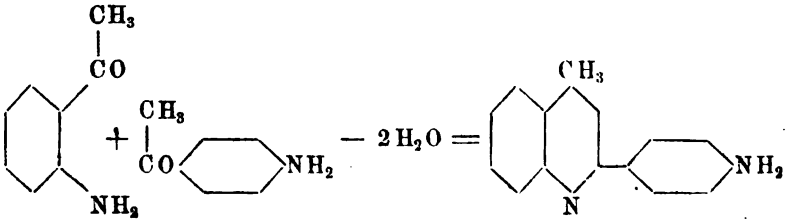
Das Flavanilin enthält eine Amidogruppe, welche sich diazotiren und dann durch Kochen mit Wasser gegen Hydroxyl austauschen läßt. Es wird so das Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$ erhalten, welches durch Erhitzen mit Zinkstaub in Flavolin, $C_{16}H_{13}N$ übergeht. Dieser Körper wurde durch sein Verhalten bei der Oxydation, sowie durch die Synthese als α-Phenyl-γ-Methylchinolin oder α-Phenyl-γ-Lepidin



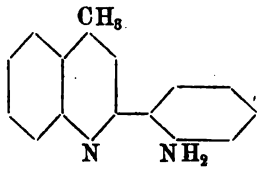
charakterisirt. Flavenol aber ist Oxyflavolin und Flavanilin ein Amidoflavolin. Die Frage nach der Stellung der Hydroxyl- bezw. Amidgruppe, und somit diejenige nach der näheren Constitution des Flavanilins ergab sich schließlich durch eine im Vergleich mit der Bildung aus Acetanilid durchsichtigere Synthese. Die Muttersubstanz, das Flavolin erhielt O. Fischer durch Condensation gleicher Molecüle von Acetophenon und o-Amidoacetophenon:



In analoger Weise konnte das Flavanilin durch Vereinigung gleicher Molecüle o- und p-Amidoacetophenon erhalten werden:



Die Synthese erfolgt unter Mitwirkung von Chlorzink schon zwischen 40 und 100°. Demgemäß ist das Flavanilin p-Amido-α-Phenyl-γ-Lepidin. — Uebrigens entsteht es auch beim Erhitzen von o-Amidoacetophenon mit Zinkchlorid, ohne Mitwirkung der p-Verbindung; nach O. Fischer's Ansicht setzt diese erst bei relativ hoher Temperatur (250°) verlaufende Reaction eine Umlagerung des o-Amidoacetophenons in die isomere p-Verbindung voraus. — Ohne Umlagerung vollzieht sich der Condensationsproceß, wie A. Bischler und E. Burkart kürzlich fanden [1]), wenn o-Amidoacetophenon mit Ameisensäure gekocht wird. Im Sinne der obigen Gleichung treten dann 2 Mol. des Amidoketons unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zu einem isomeren Flavanilin zusammen, welches durch die Einwirkung der Ameisensäure auf die darin enthaltene Amidogruppe aber gleich in ein Formylderivat übergeführt wird. Letzteres wird durch Salzsäure schon bei gelindem Erwärmen verseift, und dadurch das Chlorhydrat des isomeren Farbstoffs gebildet. Die freie Base besitzt die Formel:



i-Flavanilin.

Das Chlorhydrat hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl$.

Chinolingelb, Chinophtalon, $C_{18}H_{11}NO_2$. Wie mit Phenolen, so verbindet sich die Phtalsäure auch mit tertiären aromatischen Aminen, z. B. Dimethylanilin, und es wurden so schon vor längerer Zeit von O. Fischer den Phtaleïnen analoge basische Verbindungen erhalten [2]). Auch Pyridin und Chinolin mit ihren Homologen gehören zu den tertiären Basen, und dies veranlaßte im Jahre 1882 E. Jacobsen und C. L. Reimer, die Einwirkung der Phtalsäure auf diese Körper zu studiren [3]). Das Ergebniß war die Entdeckung einer neuen Classe gelber Farbstoffe, als deren Hauptvertreter das oben formulirte Chinophtalon zu bezeichnen ist. Die Erfindung wurde durch Patente geschützt [4]); übrigens ist die Reaction unabhängig von den Genannten auch von M. C. Traub aufgefunden worden [5]).

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, daß auch in diesem Falle reines Pyridin und Chinolin zur Bildung von Farbstoffen durch Vereinigung mit Phtalsäure nicht befähigt sind, daß vielmehr diese Umsetzung nur den höheren Homologen — Picolin, Chinaldin ꝛc. — zukommt. Hinsichtlich der substituirten Chinoline wurde ferner festgestellt, daß nur solche Basen, welche mindestens eine Methylgruppe im Pyridinkerne enthalten, Chinophtalone zu

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 1352 (1893). — [2]) S. dieses Werk S. 703. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 513, 1082, 2602 (1883). — [4]) D. R.-P. Nr. 23188 vom 4. November 1882; Nr. 25144 vom 18. April 1883. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 297, 878 (1883).

bilden vermögen, nicht aber die ausschließlich im Benzolkerne methylirten. — Die Condensationsproducte der Pyridinbasen sind übrigens nur von sehr geringer Färbekraft, und daher ohne praktisches Interesse.

Zur technischen Gewinnung dient das Steinkohlenchinolin. Der hierbei ausschließlich in Wirkung tretende Bestandtheil dieses Basengemenges ist das Chinaldin; die Bildung des Farbstoffs mittelst desselben erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + C_{10}H_9N - H_2O = C_{18}H_{11}NO_2.$$

Zur Ausführung der Reaction wird Theerchinolin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° erhitzt. — Bei Anwendung von reinem synthetischen Chinaldin wurde derselbe Farbstoff in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Das Chinolingelb ist in Wasser unlöslich; basische Eigenschaften besitzt es nicht, färbt jedoch die thierischen Fasern an. In der Textilindustrie wird es ausschließlich in Form der wasserlöslichen Sulfosäure angewandt, welche auf Wolle in saurem Bade ein sehr echtes, von Rothstich freies Gelb liefert. Die nicht unbedeutenden Herstellungskosten stehen indessen einer weitgehenden Anwendung entgegen.

Da nur im Pyridinkerne methylirte Chinoline der Chinophtalonbildung fähig sind, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß bei der Bildung dieser Farbstoffe der Phtalsäurerest in die Methylgruppe eingreift, und dem Chinophtalon muß man hiernach eine der beiden folgenden Formeln zuschreiben:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.C_9H_6N$; II. $\begin{matrix}C_6H_4.C{=}CH.C_9H_6N.\\ | \qquad\quad |\\ CO{-}{-}O\end{matrix}$

Die zweite Auffassung würde den wahren Phtaleïnen entsprechen. Das Verhalten des Körpers scheint aber in der ersten Formel einen besseren Ausdruck zu finden, da das Chinophtalon durch Erhitzen mit Salzsäure auf 240° in Phtalsäure und Chinaldin gespalten wird.

An Stelle der Phtalsäure können zur Darstellung von Chinophtalonen auch gechlorte Phtalsäuren verwendet werden.

Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit o-p-Dimethylchinaldin entsteht ein homologes Dimethylchinophtalon:

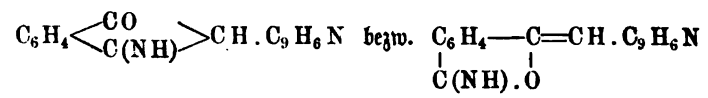
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.C_9H_4N(CH_3)_2.$$

Es gleicht dem Chinophtalon und wurde noch in eine Sulfosäure und ein Mononitroderivat übergeführt[1]).

Durch Erhitzen des Chinophtalons mit Ammoniak erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[2]) einen basischen, als Chinophtalin bezeichneten Farbstoff $C_{18}H_{12}N_2O$, vermuthlich

---

[1]) G. Panajotow, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1511 (1895). — [2]) D. R.-P. Nr. 27785 vom 30. November 1883.

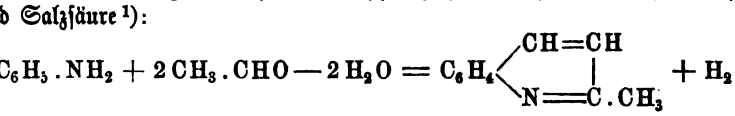


Die aliphatischen Alkylamine geben analoge Producte.

Aldehydgrün. Im Jahre 1862 entdeckte Cherpin durch einen Zufall den ersten grünen Anilinfarbstoff, welcher alsbald durch Usède in die Farbentechnik eingeführt wurde. Wegen der Verwendung von Acetaldehyd bei seiner Darstellung wurde er mit dem Namen Aldehydgrün belegt. Seit einer Reihe von Jahren wurde die Fabrikation indessen wieder eingestellt in Folge der Entdeckung leichter zugänglicher und zugleich viel lebhafterer grüner Farbstoffe: nach einander traten zuerst das Jodgrün, dann Methylgrün und schließlich die Farbstoffe der Malachitgrünreihe an seine Stelle. Für die Industrie hat daher das Aldehydgrün heute nur noch ein historisches Interesse. Gleichwohl hat es mehrfach die Chemiker beschäftigt, da seine chemische Constitution durch die älteren Untersuchungen nicht ermittelt war. Erst die allerjüngste Zeit scheint den Schleier von dem Geheimnisse seiner Constitution mit Erfolg gelüftet zu haben.

Die Darstellung und ältere Geschichte des Aldehydgrüns ist in diesem Werke (S. 334) bereits geschildert worden. Wie a. a. O. näher zu ersehen, wird zu seiner Darstellung Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure erwärmt und der hierbei zunächst entstehende blauviolette Farbstoff darauf mit einem schwefelabscheidenden Reagens behandelt, wie Natriumthiosulfat in saurer Lösung oder die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Der intermediär gebildete unbeständige blaue Körper wird dadurch in das Grün verwandelt.

Die Entdeckung der Chinaldinsynthese mittelst Anilin, Paraldehyd und Salzsäure [1]):



legte den Gedanken nahe, daß das Aldehydgrün einer ähnlichen Reaction seinen Ursprung verdanke, und daß es demnach als ein Chinaldinderivat zu betrachten sei. Diese wohl zuerst von O. Fischer [2]) ausgesprochene Ansicht schien durch einige Versuche von Gattermann und Wichmann [3]) Bestätigung zu finden. Zu bestimmteren Ergebnissen führte aber eine sehr eingehende Untersuchung des Farbstoffs, welche W. v. Miller in Gemeinschaft mit J. Plöchl ausführte [4]).

In der Geschichte des Aldehydgrüns begegnen wir mehrfach der Frage, ob der im Verlaufe seiner Darstellung im Status nascendi angewandte Schwefel in die Zusammensetzung des Farbstoffs eintrete. A. W. Hofmann, welcher

---

[1]) O. Döbner u. W. v. Miller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2464 (1883). — [2]) Ibid. **19**, 749 (1886). — [3]) Ibid. **22**, 227 (1889). — [4]) Ibid. **24**, 1700, 1715 (1891); **29**, 59 (1896).

das Aldehydgrün zuerst zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung machte, stellte für dasselbe die Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ auf [1]), welche Schwefel als wesentlichen Bestandtheil enthielt. Gattermann und Wichmann erklärten gleichfalls das Aldehydgrün für schwefelhaltig, und W. v. Miller und Plöchl haben diese Thatsache von Neuem bestätigt. Um aber einen Einblick in die Natur des Grün zu gewinnen, schien es zunächst geboten, die Constitution des als Zwischenproduct der Grünbildung auftretenden Aldehydblau zu erforschen. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Körper das salzsaure Salz einer Base ist, welche entsteht, indem die Amidgruppen des Rosanilins mit je einem Aldehydmolecüle reagiren, welches aber gleichzeitig mit einem zweiten Aldehydmolecüle die Aldolcondensation eingeht. Der Base des Aldehydblaus kommt demnach die Formel eines Trialdol-p-Rosanilins zu:

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.N{=}CH.CH_2.CH(OH).CH_3\\C_6H_4.N{=}CH.CH_2.CH(OH).CH_3\\C_6H_4.N{=}CH.CH_2.CH(OH).CH_3\end{cases}.$$

Ihre Bildung erfolgt schon bei niederer Temperatur. Läßt man dagegen p-Rosanilin, Paraldehyd und concentrirte Salzsäure, im Sinne der Chinaldinsynthese, bei 100° auf einander einwirken, so nimmt die Reaction einen anderen Verlauf: es erfolgt an den drei Amidogruppen des Rosanilins die Schließung des Chinaldinringes, während gleichzeitig der bei der Chinaldinbildung sonst entwickelte Wasserstoff sich anlagert. Es muß hiernach zunächst ein Tridihydrochinaldylcarbinol entstehen:

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + 6\,C_2H_4O = HO.C\begin{cases}C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_7(CH_3)N\end{cases} + 6\,H_2O.$$

Aber dieser Körper geht sogleich durch intramoleculare Reduction unter Wasserabspaltung in eine Leucobase über:

$$HO.C\begin{cases}C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_7(CH_3)N\end{cases} = H_2O + CH\begin{cases}C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_7(CH_3)N\\C_9H_5(CH_3)N\end{cases}$$

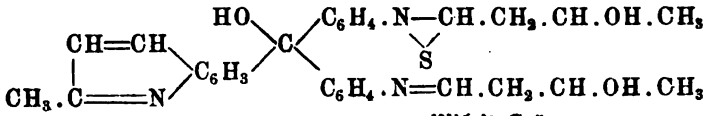
welche durch Oxydation einen schönen grünen Farbstoff liefert. — Dieser schwefelfreie Körper ist indessen nicht das technische Aldehydgrün; er gehört vielmehr dem Typus des Malachitgrün an.

Ein anderes schwefelfreies Grün wurde erhalten, indem man im Wesentlichen nach einem von E. Lucius angegebenen Verfahren operirte. Seine Analyse führte zu einer Formel $C_{31}H_{33}N_3O_3$, welche v. Miller und Plöchl in folgender Weise auflösen:

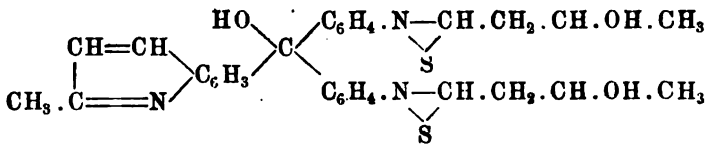
$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.N{=}CH.CH_2.CH(OH).CH_3\\C_6H_4.N{=}CH.CH_2.CH(OH).CH_3\\C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH\\N{=}C{-}CH_3\end{cases}\end{cases}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 3, 761 (1870).

Also zu $^2/_3$ ein Aldolderivat nach Art des Aldehydblau, und zu $^1/_3$ ein Chinaldinabkömmling. v. Miller und Plöchl bezeichnen diesen Körper, welchen schon Lucius in Händen hatte, als das „schwefelfreie, typische Aldehydgrün". Von diesem leitet sich nach ihrer Ansicht das schwefelhaltige Grün ab. Zur Darstellung des letzteren giebt es nun zwei verschiedene Vorschriften: nach Cherpin und Usèbe dient als schwefelhaltiges Reagens Natriumthiosulfat bei Gegenwart einer Säure [1]); nach E. Lucius [2]) wird der Schwefel durch die gleichzeitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff geliefert. Es hat sich nun gezeigt, daß beide Methoden nicht zu demselben, sondern zu zwei verschiedenen Farbstoffen von abweichendem Schwefelgehalte führen. Auf Grund ihrer Analysen und der sonstigen Erfahrungen über die Bildung dieser Körper ertheilen die Verfasser denselben die folgenden Formeln, welche die Beziehungen zu dem „typischen Aldehydgrün" leicht erkennen lassen:



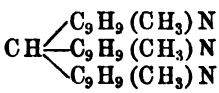
Usèbe's Grün.



Lucius' Grün.

Das „typische Aldehydgrün" nimmt also beim Behandeln mit Natriumthiosulfat ein Schwefelatom auf, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aber zwei.

Weiter beschrieben v. Miller und Plöchl noch die Darstellung eines Tritetrahydrochinaldylmethans:



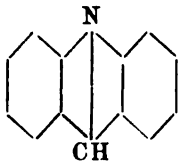
welches aber, wie nach den entwickelten Ansichten zu erwarten war, keine Beziehungen zum Aldehydgrün erkennen ließ. Es ist eine Leucobase und geht durch Oxydation in einen blauvioletten Farbstoff über, welcher sich dem Methylviolett an die Seite stellt, und wie dieses durch Anlagerung von Methyljodid einen dem Jod- bezw. Methylgrün entsprechenden grünen Farbstoff liefert.

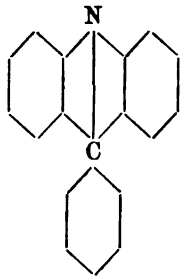
Das mit Hülfe des Rosanilins erzeugte Anilingrün ist nach diesem seinen Ursprung zugleich ein Derivat des Chinolins und des Triphenylmethans. Ein Blick auf die obigen Formeln läßt dies deutlich erkennen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 92, 337 (1864). — [2]) Wagner's Jahresber. 1864, 538.

Die übrigen Chinolinfarbstoffe leiten sich vom Acridin bezw. Phenylacridin ab. Wie die Formeln dieser beiden Verbindungen zeigen:

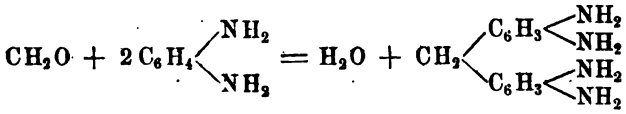




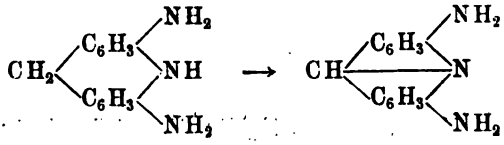
enthalten auch sie den Atomcomplex des Chinolins bezw. den eines γ-Phenylchinolins; andererseits stellt sich das Acridin als ein Derivat des Diphenylmethans dar, das Phenylacridin als ein solches des Triphenylmethans. Die Acridin- und Phenylacridinfarbstoffe müssen demnach zugleich den Di- und Triphenylmethanfarbstoffen angereiht werden. Leider sind die meisten derselben sehr lichtempfindlich, wodurch ihre Verwendung wesentlich beschränkt wird [1]).

Derivate des Acridins.

Durch Condensation von Formaldehyd mit aromatischen m-Diaminen erhielt die Firma A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. [2]) entsprechende Tetraamidokörper der Diphenylmethanreihe, welche durch Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation in gelbe und gelbrothe basische Farbstoffe übergeführt werden können. Der einfachste Fall dieser Reaction würde in der Einwirkung von Formaldehyd und m-Phenylendiamin bestehen und zu einem Diamidoacridin führen:



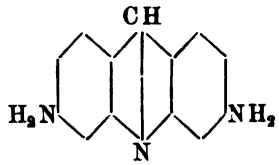
Hieraus weiter:



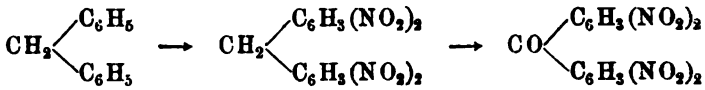
---

[1]) P. Friedlaender, Fortschritte d. Theerfarbenfabrikation u. verwandter Industriezweige, III. Theil, S. 288, Berlin 1896. — [2]) D. R.-P. Nr. 52324 vom 27. Juni 1889; Nr. 59179 vom 17. December 1889; Nr. 67126 vom 21. Mai 1890; Nr. 67609 vom 7. Februar 1890; Nr. 68908 vom 7. Februar 1890; Nr. 70065 vom 8. März 1891; Nr. 70935 vom 8. Mai 1892; Nr. 71362 vom 8. Mai 1892.

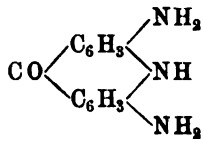
Weiter aufgelöst lautet die Formel dieses symmetrischen Diamidoacridins



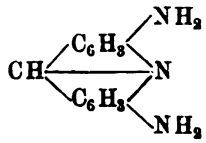
Der Körper wurde kürzlich von W. Schöpff[1]) auf einem abweichenden Wege, nämlich vom Diphenylmethan aus dargestellt. Durch Nitriren dieses Kohlenwasserstoffs entsteht ein Tetranitrokörper, welcher durch Oxydation in Tetranitrobenzophenon übergeht:



Wird dieses mit saurer Zinnchlorürlösung behandelt, so werden die Nitrogruppen reducirt, zugleich aber auch 1 Mol. Ammoniak abgespalten, und es entsteht ein symmetrisches Diamidoacridon, welches durch weitere Reduction das symmetrische Diamidoacridin giebt:



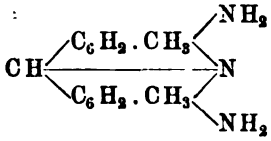
symm. Diamidoacridon



symm. Diamidoacridin.

Erstere Verbindung zeigt in den verdünnten Lösungen ihrer Salze grüne Fluorescenz; die alkoholische Lösung der freien Base ist farblos und fluorescirt blauviolett. — Das Diamidoacridin krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; die concentrirte salzsaure Lösung ist rothgelb, die verdünnte gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

Ein technisches Interesse scheint dieser Verbindung nicht zuzukommen; vermuthlich bietet ihre Reindarstellung Schwierigkeiten. Dagegen wurde ein Homologes derselben, das Diamidodimethylacridin:

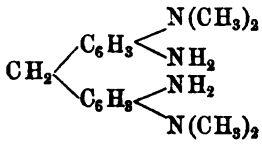


als Chlorhydrat unter dem Namen Acridingelb in den Handel gebracht. Es wird im Sinne der besprochenen Umsetzung aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin bereitet.

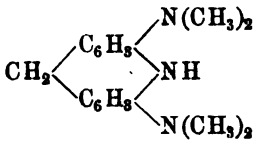
Ebenso wie mit den primären m-Diaminen läßt sich der Formaldehyd auch mit den an einem Stickstoffatome alkylirten Derivaten derselben conden-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2316 (1894).

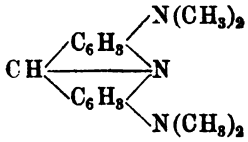
siren; die obige Reactionsreihe liefert dann die entsprechend alkylirten Diamidoacridine; so erhält man mittelst des Dimethyl-m-Phenylendiamins nach einander die Körper:



Tetramethyltetraamidodiphenylmethan

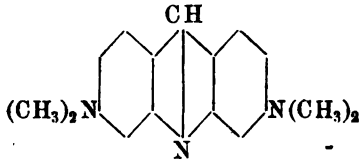


Tetramethyldiamidohydroacridin, Leukobase



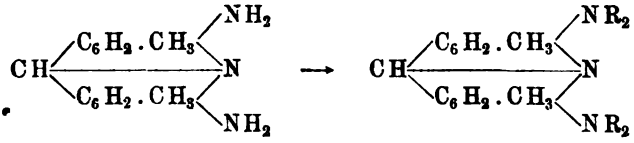
Tetramethyldiamidoacridin, Farbbase.

Die letztere Formel löst sich weiter auf in:



Das Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyldiamidoacridins wird unter dem Namen Acridinorange in den Handel gebracht; die entsprechende Aethylverbindung ist ein etwas rötheres Orange.

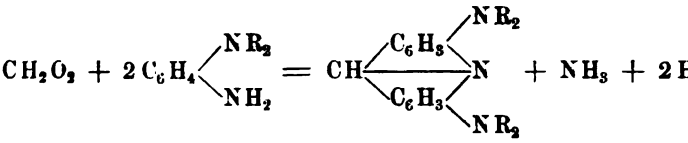
Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[1]) schlug den umgekehrten Weg zur Darstellung dieser Körper ein, indem sie zuerst z. B. aus Formaldehyd und m-Tolylendiamin den primären Körper darstellte und diesen dann alkylirte:



Acridingelb → Acridinorange.

Man kann auch die Farbstoffe dieser Gruppe direct mit Umgehung der Leukobasen erhalten, wenn man die betreffenden m-Diamine mit Ameisensäure, bezw. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure in Gegenwart eines Condensationsmittels erhitzt. Auch hier erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak die Bildung des Acridinringes:

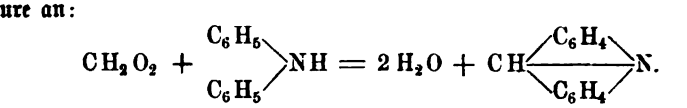
[1]) D. R.-P. Nr. 79703 vom 23. Mai 1894.



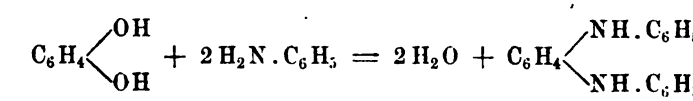
Die besprochenen Farbstoffe lösen sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die ätherischen Lösungen der freien Farbbasen zeigen dieselbe Fluorescenz. Mit den thierischen Fasern verbinden sich die Farbstoffe direct; die Seidenfärbung zeigt gleichfalls die charakteristische Fluorescenz. Auch auf tannirter Baumwolle können sie leicht fixirt werden.

Ersetzt man bei den obigen Synthesen den Formaldehyd durch Benzaldehyd, so gelangt man zu den entsprechenden Derivaten des Phenylacridins, welche weiter unten besprochen sind.

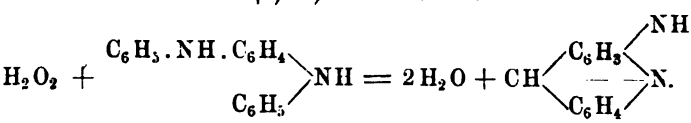
Zu den amidirten Acridinen gehört auch eine Reihe von Verbindungen, welche vor Kurzem von E. Besthorn und W. Curtman[1]) dargestellt wurden und hier kurz erwähnt werden mögen. Ihre Darstellung schließt sich an die Bernthsen'sche Synthese des Acridins aus Diphenylamin und Ameisensäure an:



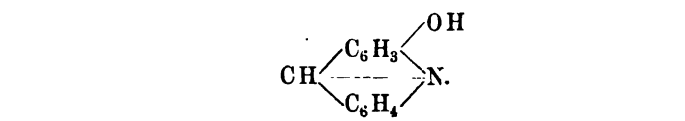
Durch Erhitzen von Resorcin mit Chlorzinkanilin erhielt Calm das Diphenyl-m-Phenylendiamin[2]):



Wird dieser Körper mit Ameisensäure condensirt, so erhält man ein m-Anilidoacridin oder Phenylamidoacridin:



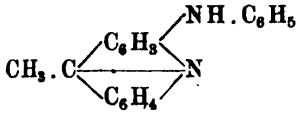
Durch Erhitzen mit Salzsäure wird aus diesem Körper der Anilinrest abgespalten und es entsteht ein m-Oxyacridin:

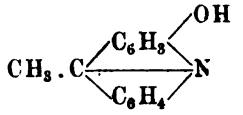


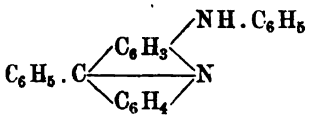
Wendet man statt der Ameisensäure andere organische Säuren an, wie Essigsäure, Benzoësäure u. s. f., so erhält man entsprechend substituirte Anilido- resp. Oxyacridine:

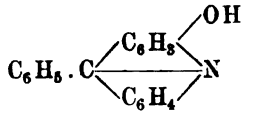
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2039 (1891). — [2]) Ibid. 16, 2702 (1883).


Anilidomethylacridin


Oxymethylacridin


Anilidophenylacridin

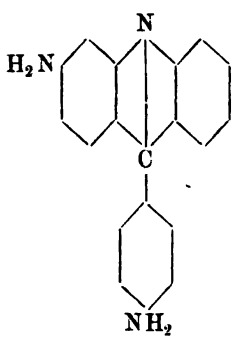

Oxyphenylacridin.

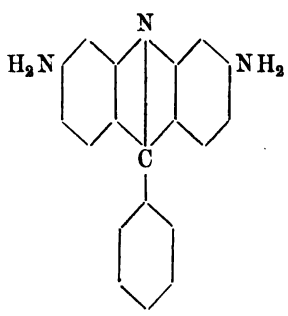
Die Anilidoacridine sind roth gefärbte Basen, deren Lösungen in Aether oder Benzol eine prächtige eosinartige Fluorescenz besitzen. Die Salze der Mineralsäuren sind dunkelroth und haben ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und zeigen auffallender Weise in diesen Lösungen keine Fluorescenz. — Die Oxyacridine sind gleichzeitig Phenole und schwache Basen. Sie können auch aus m-Oxydiphenylamin

$$NH\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_5\end{cases}$$

und organischen Säuren durch Condensation mit Chlorzink direct erhalten werden.

Auf das Phenylacridin ist einer der am längsten bekannten künstlichen Farbstoffe, das als Nebenproduct des Fuchsinprocesses entstehende Chrysanilin, zurückzuführen. Die Erkenntniß dieser Beziehung wurde aber erst spät durch O. Fischer erschlossen: er charakterisirte es als ein unsymmetrisch gebautes Diamidophenylacridin. Die entsprechenden symmetrisch constituirten Basen wurden von der Firma K. Oehler in Offenbach als gelbe Farbstoffe unter dem Namen Benzoflavine in den Handel gebracht. Chrysanilin und das einfachste Benzoflavin sind mit einander isomer:


Chrysanilin


Benzoflavin.

Chrysanilin. Wie in diesem Werke, S. 299, bereits angegeben, bildet sich das Chrysanilin als Nebenproduct der Fuchsinschmelze, und zwar entsteht es sowohl bei dem Arsensäure- als bei dem Nitrobenzolverfahren. Man

gewinnt es aus den Mutterlaugen der Fuchsinkrystallisation durch partielle Ausfällung mit Soda und Ueberführung in das sehr schwer lösliche Nitrat, welches durch Umkrystallisation leicht gereinigt werden kann. Dasselbe kommt unter dem Namen Phosphin in den Handel, hat aber wegen seines hohen Preises nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Es ist ein ausgezeichneter basischer Farbstoff, welcher am meisten noch in der Lederindustrie gebraucht wird. — Die ätherische Lösung der freien Farbbase besitzt gelbgrüne Fluorescenz.

Die erste eingehende Untersuchung des Chrysanilins rührt von A. W. Hofmann her [1]). Er ermittelte für die Base die Formel $C_{20}H_{17}N_3$. Es hat sich indessen später gezeigt, daß in der Fuchsinschmelze, ebenso wie mehrere homologe Rosaniline, so auch verschiedene Chrysaniline entstehen, welche einander in ihren Eigenschaften außerordentlich ähnlich sind. Das einfachste Chrysanilin besitzt die Formel $C_{19}H_{15}N_3$; man kann ihm, entsprechend dem Pararosanilin, den Namen Parachrysanilin ertheilen.

Das Chrysanilin läßt sich alkyliren, und zwar erhielt Hofmann aus seinem Farbstoff die dreifach methylirten bezw. äthylirten Basen, welchen er die Formeln $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$ und $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$ ertheilte. Nach den jetzt geltenden Anschauungen über die Natur der Chrysaniline ist aber anzunehmen, daß diese Derivate eine abweichende Zusammensetzung besitzen. — Aus dem Parachrysanilin wurde die Diacetylverbindung $C_{19}H_{13}(C_2H_3O)_2N_3$ erhalten [2]). — Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° geht die Base in Chrysophenol über [3]):

$$C_{19}H_{15}N_3 + HCl + H_2O = C_{19}H_{14}N_2O + NH_4Cl$$

bezw.

$$C_{20}H_{17}N_3 + HCl + H_2O = C_{20}H_{16}N_2O + NH_4Cl.$$

Die Constitution der Chrysaniline wurde durch O. Fischer und G. Körner [4]) ermittelt. Sie isolirten aus einem technischen Phosphin das Parachrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösung dieser Base in concentrirter Schwefelsäure führten sie diese in eine Diazoverbindung über und erhielten aus letzterer durch Kochen mit Alkohol Phenylacridin. Hierdurch wurde das Parachrysanilin als ein Diamidophenylacridin charakterisirt. Dieser Schluß wurde durch die Synthese des Farbstoffes bestätigt und dadurch zugleich die Stellung der Amidogruppen ermittelt. Durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin hatte E. Renouf [5]) ein o-Nitro-p-Diamidotriphenylmethan erhalten:

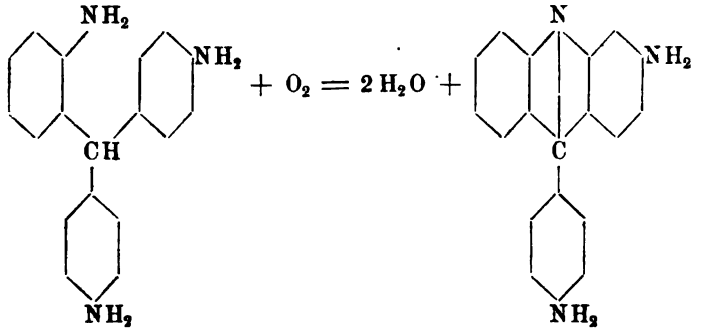
$$\overset{1}{C}HO.C_6H_4.\overset{2}{N}O_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 - H_2O = \overset{1}{C}H\begin{cases} C_6H_4.NH_2\,(4) \\ C_6H_4.NH_2\,(4) \\ C_6H_4.NO_2\,(2) \end{cases}$$

und hieraus durch Reduction das entsprechende o-Di-p-Triamidotriphenylmethan:

[1]) Jahresber. d. Chem. 1862, 346; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 2, 378 (1869). — [2]) R. Anschütz u. O. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 433 (1884). — [3]) O. Fischer u. W. Claus, Ibid. 17, 205 (1884). — [4]) Ibid. 17, 203 (1884). — [5]) Ibid. 16, 1904 (1883).

$$\overset{1}{C}H\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 (4) \\ C_6H_4 . NH_2 (4). \\ C_6H_4 . NH_2 (2) \end{cases}$$

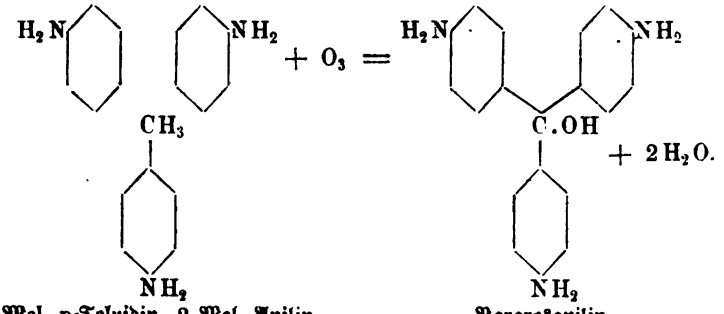
Dieses, dem p-Leukanilin isomere Triamin konnte nun durch Schmelzen mit Arsensäure zu Parachrysanilin oxydirt werden. Dieser Vorgang giebt vollen Aufschluß über die Natur des Farbstoffes. Er läßt sich durch die folgenden Formelbilder zur Anschauung bringen:



o-Di-p-Triamidotriphenylmethan — Unsymm. p-Diamidophenylacridin, Parachrysanilin.

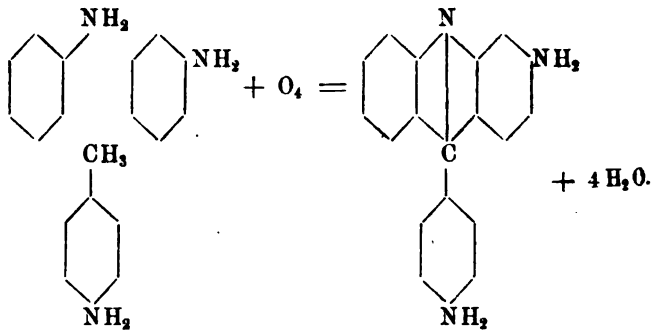
Das Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ ist selbstverständlich das entsprechende Diamidoderivat des homologen Methylphenylacridins. — Da somit beide Farbstoffe als Triphenylmethanderivate erkannt worden sind, so kann man sich nun auch ein klareres Bild von ihrer Entstehung in der Fuchsinschmelze machen. Bei dieser Operation entstehen die Rosaniline als Hauptproduct, das Pararosanilin durch Condensation von 1 Mol. p-Toluidin mit 2 Mol. Anilin. Der Methankohlenstoff des ersteren tritt hierbei zu den Amidgruppen beider Anilinmolecüle in die p-Stellung. Man kann nun annehmen, daß neben dieser reinen Paracondensation untergeordnet ein zweiter Proceß verläuft, bei welchem der Methankohlenstoff zu einer Amidgruppe in die p-, zur anderen aber in die o-Stellung tritt; das Ergebniß dieses Vorganges wäre die Bildung des Parachrysanilins:

Di-p-Condensation — Hauptreaction:



1 Mol. p-Toluidin, 2 Mol. Anilin — Pararosanilin.

o-p-Condensation — Nebenreaction:



1 Mol. p-Toluidin, 2 Mol. Anilin Parachrysanilin.

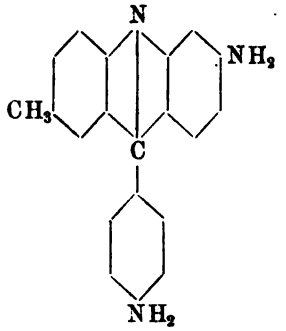
Dieser Vorgang zeigt eine offenbare Analogie mit der Condensation von Phtalsäure und Phenol (S. 1395). Auch in diesem Falle ist der p-Proceß die Hauptreaction: er führt zur Bildung des Phenolphtaleins. Gleichzeitig verläuft aber auch hier nebenher eine o-Condensation, welcher das Fluoran seine Entstehung verdankt. — Uebrigens hat O. Fischer darauf aufmerksam gemacht, daß die Chrysanilinbildung in der Fuchsinschmelze vielleicht auch ohne Mitwirkung des p-Toluidins zu Stande käme, und daß das o-Toluidin die Verkettung zum Phenylacridin hervorrufen könnte. Eine weitere von ihm ausgesprochene Möglichkeit wäre die, daß sich zunächst Amidodiphenylamin bildet, und daß aus diesem vermittelst der aus Toluidin gebildeten Amidobenzoösäure das Chrysanilin in derselben Weise erzeugt wird, wie das Phenylacridin aus Diphenylamin und Benzoösäure.

Die Bildung des Chrysanilins $C_{20}H_{17}N_3$ in der Fuchsinschmelze steht offenbar zu derjenigen des Parachrysanilins $C_{19}H_{15}N_2$ in derselben Beziehung wie die Entstehung des Rosanilins $C_{20}H_{21}N_3O$ zu der des Pararosanilins $C_{19}H_{19}N_3O$. Hier ist ohne Zweifel das in den gewöhnlichen Rothölen enthaltene o-Toluidin betheiligt.

Vor Kurzem haben die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ein neues Verfahren aufgefunden, durch welches ein Chrysanilin der Formel $C_{20}H_{17}N_3$ als Hauptproduct gewonnen wird[1]. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin mit etwas Eisenchlorid erhitzt und allmälig m-Nitranilin eingetragen. Die Nitrogruppe des letzteren liefert offenbar den für die Reaction erforderlichen Sauerstoff, während das Eisenchlorid als Ueberträger des letzteren dient; der Proceß hat also eine offenbare Aehnlichkeit mit dem Nitrobenzolverfahren der Fuchsinfabriken. — Der neue Farbstoff ist mit dem gewöhnlichen Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ isomer; im Gegensatze zu diesem bildet er ein in Wasser leicht lösliches Nitrat. Wolle, Seide und tannirte Baumwolle färbt er röthlichgelb

[1]) D. R.-P. Nr. 65985 vom 2. April 1892.

Seine Constitution dürfte nach seiner Bildungsweise in der folgenden Formel ihren Ausdruck finden:



In dem gewöhnlichen Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ nimmt nach seiner Entstehung aus dem o-Toluidin die Methylgruppe jedenfalls die o-Stellung zu einem der Stickstoffatome ein; ob aber zu dem Acridinstickstoff oder zu der Amidgruppe des einen Anilinrestes, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Ersetzt man in dem eben besprochenen Verfahren das m-Nitranilin durch andere m-Nitrokörper, so erhält man je nach der Natur der letzteren entweder denselben Farbstoff oder dessen Homologe [1]). So resultirt der Körper $C_{20}H_{17}N_3$ auch bei Anwendung von m-Nitrophenol oder dessen Aethern, sowie von irgend einem m-Substitutionsproducte des Nitrobenzols mit negativem Radical (Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppe); wird dagegen statt des m-Nitranilins entweder o-Nitro-p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) oder p-Nitro-o-Tolnidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit p-Toluidin in Gegenwart von Salzsäure und Eisen verschmolzen, so erhält man ein höheres Homologes $C_{21}H_{19}N_3$, welches Seide, Wolle und tannirte Baumwolle goldgelb färbt, und zwar bedeutend grünstichiger als Chrysanilin und dessen erstes Homologes. —

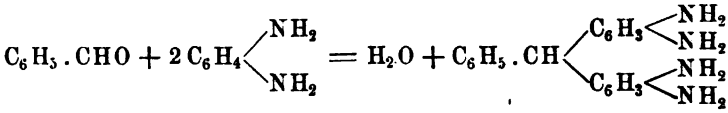
Ersetzt man aber die aromatischen Nitramine durch deren Mono- oder Dialkylderivate, so resultiren mono- bezw. dialkylirte Chrysaniline. Die Farbbasen lösen sich schwer in Wasser, leicht in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Nitrate sind in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser mit gelber, rothgelber bis gelbrother Farbe [2]). Sie färben Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelb bis gelbroth.

Benzoflavin. Die mit den Chrysanilinen isomeren Benzoflavine wurden von Ch. Rudolph entdeckt und von der K. Oehler'schen Fabrik in Offenbach technisch verwerthet [3]). Sie werden durch eine übersichtliche Reihe von Reac-

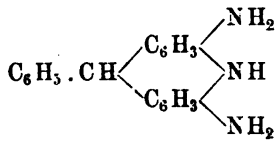
---

[1]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 78377 vom 2. Juni 1894; Nr. 79263 vom 14. Juni 1894; Nr. 79585 vom 12. Mai 1894; Nr. 79877 vom 12. Juni 1894; Nr. 81048 vom 28. Sept. 1894. — [2]) Auch das Nitrat des gewöhnlichen Chrysanilins ist in Wasser sehr schwer löslich. — [3]) D. R.-P. Nr. 43714 vom 28. Juli 1887; Nr. 43720 vom 27. Oct. 1887; Nr. 45294 vom 20. Dec. 1887; Nr. 45298 vom 22. Jan. 1888.

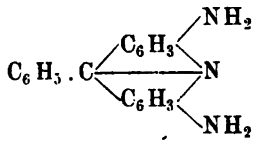
tionen gebildet, welche zugleich den Schlüssel zu ihrer Constitution enthalten[1]). Der einfachste Vertreter der Gruppe wird mittelst des m-Phenylendiamins erhalten. 2 Mol. dieser Base condensiren sich mit 1 Mol. Benzaldehyd zu einem Tetraamidotriphenylmethan:



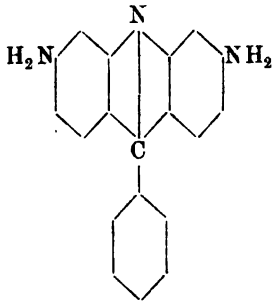
Dieses liefert durch Abspaltung von 1 Mol. NH_3 ein Diamidohydrophenylacridin:



und hieraus wird durch milde Oxydationsmittel



erhalten. Dieses Diamidophenylacridin ist die Base des einfachsten Benzoflavins. Nach seiner Bildungsweise kann ihm nicht wohl eine andere, als die bereits oben angegebene symmetrische Formel



zukommen. Offenbar greift bei der Condensation die Aldehydgruppe zur einen der beiden Amidogruppen des m-Phenylendiamins in der o-Stellung, zur anderen in der p-Stellung ein; ganz entsprechend der Vereinigung von Diazokörpern und von Phtalsäure mit m-Diamido- und Oxykörpern zu Azofarbstoffen bezw. Fluoresceïnen und Rhodaminen. Es werden daher auch nur die m-Diamine der Benzoflavinbildung fähig sein.

---

[1]) Durch eine noch nicht publicirte Untersuchung von R. Meyer und R. Groß sind die nach den Patenten anzunehmenden Formeln und Bildungsgleichungen der Benzoflavine bestätigt worden.

Die Condensation des Benzaldehyds mit den m-Diaminen kann übrigens auch in zwei Phasen erfolgen. Läßt man zunächst gleiche Molecüle beider Körper auf einander einwirken, so erhält man ein Benzylidenderivat[1]):

$$C_6H_5.CHO + C_7H_6\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C_6H_5.CH{=}N.C_7H_6.NH_2 + H_2O.$$

Wird dieses dann mit einem zweiten Molecül des Diamins umgesetzt, so resultirt das tetraamidirte Triphenylmethan offenbar unter gleichzeitiger intramolecularer Umlagerung:

$$C_6H_5.CH{=}N.C_7H_6.NH_2 + C_7H_6\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C_6H_5.CH\begin{cases}C_7H_5\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\\C_7H_5\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\end{cases}$$

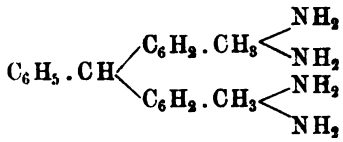
Die Bildung der Benzylidenverbindungen erfolgt mit großer Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Benzaldehyd auf die freien Diamine einwirkt. Zur Ueberführung in den Tetraamidokörper wird sie mit einem Salze des Diamins in wässeriger Lösung gelinde erwärmt. — Die directe Bildung des Tetramins erfolgt z. B., indem man 48 kg schwefelsaures m-Tolulylendiamin mit 20 kg Natronlauge (40 Proc.) und 30 Liter Wasser zusammenreibt; zu dem entstandenen Brei fügt man 10,6 kg Benzaldehyd in 24 kg Alkohol von 95° Tr., und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepreßt und getrocknet. — Auch aus den neutralen Salzen der m-Diamine lassen sich die Tetramine erhalten, wenn dieselben mit einer Lösung von Benzaldehyd in wässerigem Alkohol längere Zeit am Rückflußkühler gekocht werden.

Die Ueberführung in die hydrirten Diamidoacridine erfolgt durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure unter Druck. Dieselben werden schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, wodurch zwei Wasserstoffatome abgespalten und die Farbstoffe gebildet werden. Besser wirken gelinde Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid.

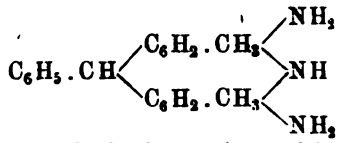
Der unter dem Namen Benzoflavin in den Handel gebrachte Farbstoff wird aus m-Tolulylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3(\overset{2,4}{N}H_2)_2$ bereitet. Dieses liefert zuerst das Tetraamidoditolylphenylmethan, $C_{21}H_{24}N_4$; dann weiter durch Ammoniakabspaltung das Hydrodiamidodimethylphenylacridin, $C_{21}H_{21}N_3$, und endlich durch Oxydation des letzteren das Benzoflavin, $C_{21}H_{19}N_3$:

---

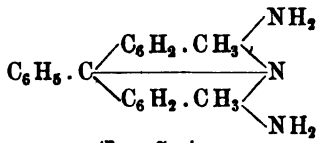
[1]) Es ist als Beispiel die Bildung des Tolulylenkörpers gewählt, weil m-Phenylendiamin mit Benzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung $\begin{matrix}C_6H_5.CH{=}N\\C_6H_5.CH{=}N\end{matrix}>C_6H_4$ liefert (R. Meyer und R. Groß).



Tetraamidoditolylphenylmethan



Hydrodiamidodimethylphenylacridin

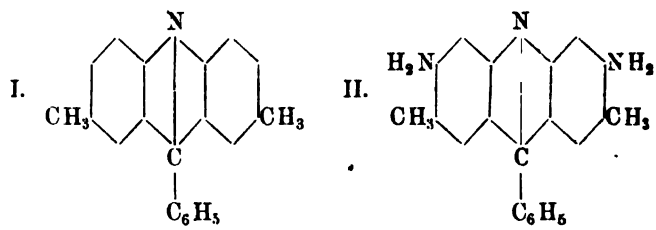


Benzoflavin.

Die Darstellung dieses Tolubenzoflavins kann, wie bereits angegeben, so geleitet werden, daß zunächst die Benzylidenverbindung $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_3.CH_3.NH_2$ entsteht. Dieselbe schießt aus Aether in großen, farblosen, rhombischen Tafeln an, welche bei 90 bis 91° schmelzen [1]).

Das Handelsproduct ist das salzsaure Salz der Farbbase. Es bildet ein gelbbraunes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe, in Alkohol mit grünlicher Fluorescenz löslich ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt dieselbe Fluorescenz. Der Farbstoff hat basischen Charakter und färbt tannirte Baumwolle gelb. — Im reinen Zustande bildet das Chlorhydrat des Tolubenzoflavins braunrothe Nadeln oder Tafeln von der Formel $C_{21}H_{19}N_3.2HCl.H_2O$. Das Bromhydrat, $C_{21}H_{19}N_3.HBr$ und Jodhydrat, $C_{21}H_{19}N_3.HJ$ sind sehr schwer löslich und sind durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet [2]).

Durch Diazotiren in concentrirt schwefelsaurer Lösung geht das Tolubenzoflavin in eine Diazoverbindung über, welche durch Elimination der Diazogruppen in Dimethylphenylacridin (I):



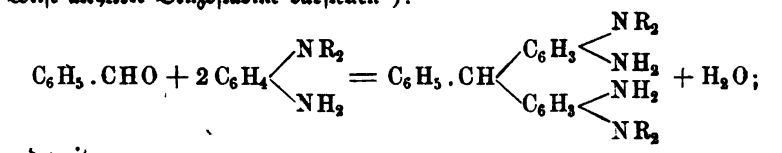
übergeführt wird; die Ausbeute ist freilich nur gering. Der Körper wurde mit einem synthetisch aus p-Ditolylamin und Benzoësäure dargestellten Producte identificirt [3]). Der Base des Benzoflavins kommt demnach die obige Formel II zu.

Wie man erkennt, stehen die Benzoflavine in naher Beziehung zu dem oben besprochenen Acridinorange; sie haben in der Phenylacridinreihe dieselbe

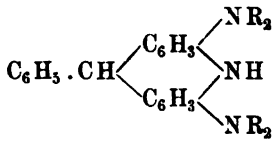
[1]) R. Meyer und R. Groß, Unpublicirte Versuche. — [2]) Desgleichen. — [3]) Desgleichen.

Stellung, wie dieses in der Acridinreihe; während das Acridinorange sich vom Diphenylmethan ableitet, sind die Benzoflavine, ebenso wie die Chrysaniline, Abkömmlinge des Triphenylmethans.

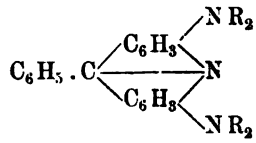
Wie man aus Formaldehyd und partiell alkylirten m-Diaminen die alkylirten Acridinorange erhält, so lassen sich mit Benzaldehyd in entsprechender Weise alkylirte Benzoflavine darstellen [1]):



und weiter:

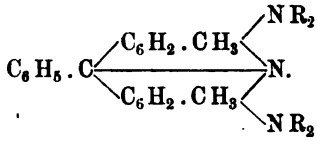


Tetraalkyldiamidophenylhydroacridin, Leukobase

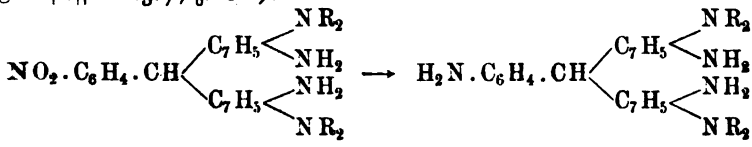


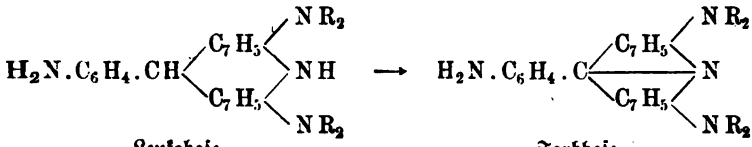
Tetraalkyldiamidophenylacridin, Farbbase.

Auch diese Farbstoffe hat die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [2]) durch Alkylirung der ursprünglichen primären Benzoflavine dargestellt, z. B.:



Zu Derivaten des Triamidophenylacridins gelangt man, wenn man zunächst p-Nitrobenzaldehyd mit einem m-Diamin condensirt; durch Reduction der so erhaltenen Verbindung entsteht dann ein Pentaamidotriphenylmethan, welches durch Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation in den Farbstoff übergeht, z. B. [3]):



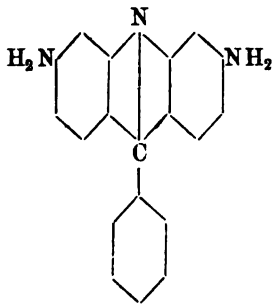


Leukobase Farbbase.

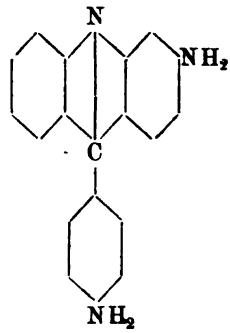
[1]) A. Leonhardt u. Co., l. c. — [2]) D. R.-P. Nr. 79703 vom 23. Mai 1894. — [3]) A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim in Hessen, D. R.-P. 70065, 8. März 1891.

Auch diese Reactionen lassen sich durch Einführung homologer Verbindungen noch weiter variiren.

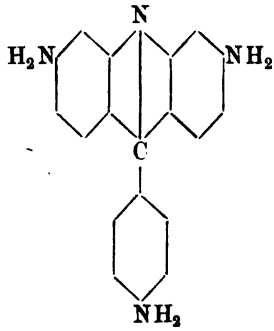
Die obige Formel läßt schon erkennen, daß diese Farbstoffe so zu sagen gleichzeitig Benzoflavine und Chrysaniline sind. Noch deutlicher wird dieses hervortreten, wenn wir die Formel des einfachsten Vertreters der letzten Gruppe auflösen und sie derjenigen der genannten Farbstoffe gegenüberstellen:



Benzoflavin,
symmetr. Diamidophenylacridin



Chrysanilin,
unsymmetr. Diamidophenylacridin



symmetr. Triamidophenylacridin.

Von dem symmetrischen Triamidophenylacridin leitet sich vielleicht auch eine Reihe gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe ab, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) auf einem eigenthümlichen Wege aus den m-Amidophenyl- bezw. m-Amidotolyl-auraminen

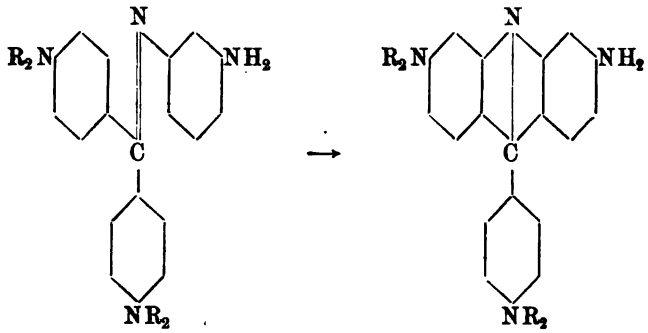
$$H_2N.C_6H_4.N{=}C\begin{cases}C_6H_4.NR_2\\C_6H_4.NR_2\end{cases}$$

erhalten hat. Die Chlorhydrate dieser Körper verwandeln sich beim Erhitzen sowohl für sich, als in Gegenwart von freiem oder salzsaurem m-Phenylen-

[1]) D. R.-P. Nr. 82989 vom 16. December 1894.

diamin bezw. m-Tolylendiamin mit oder ohne Zuhülfenahme eines Condensationsmittels in die neuen Farbstoffe. Diese lösen sich in Wasser leicht mit braungelber Farbe und grüngelber Fluorescenz; während die Auramine, aus denen sie hervorgingen, durch Kochen ihrer angesäuerten Lösungen in Keton und m-Diamin zerfallen, bleiben die neuen Chrysaniline unter diesen Umständen unverändert. Sie färben tannirte Baumwolle und Leder bräunlichgelb.

Wenn diese Körper wahre Phenylacridinderivate sind, so läßt sich ihre Bildung vielleicht folgendermaßen formuliren:



m-Amidophenylauramin.

Sie wären hiernach als unsymmetrische Alkylderivate des symmetrischen Triamidophenylacridins aufzufassen.

Nach einem neueren Patente der genannten Firma[1]) erhält man dieselben Farbstoffe aus Triphenylmethanbasen der allgemeinen Formel

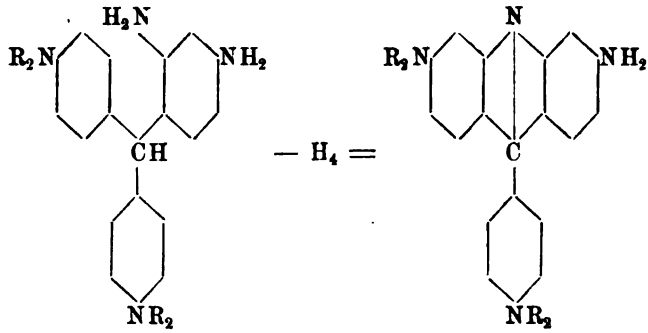
$$HC\begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_3 (NH_2)_2 \end{cases}$$

welche ihrerseits durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit m-Phenylendiamin (bezw. m-Tolylendiamin) entstehen. Durch Erhitzen mit salzsaurem m-Phenylen- oder m-Tolylendiamin auf 150 bis 160° gehen sie in die betreffenden Phosphinkörper über. Anstatt von den fertig gebildeten Condensationsproducten aus Hydrol und m-Diamin auszugehen, kann man deren Darstellung und Umwandlung in die phosphinähnlichen Farbstoffe in einer Operation vereinigen, indem man Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit salzsaurem m-Diamin direct auf 150 bis 180° erhitzt.

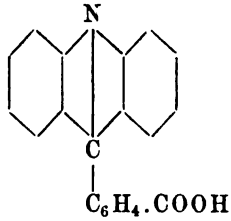
Wenn die Farbstoffe die ihnen oben vermuthungsweise zugeschriebene Constitution besitzen, so dürfte bei der ersteren Bildungsweise in der letzten Phase nur eine Dehydrirung stattfinden:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85199 vom 9. Mai 1895.

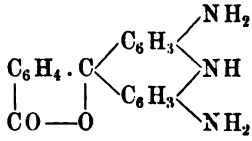


Vor einiger Zeit sind schließlich auch Farbstoffe bekannt geworden, welche sich von einer Phenylacridincarbonsäure:

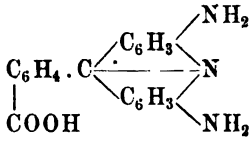


abzuleiten scheinen.

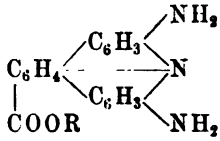
Durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein bei 180 bis 200° haben vor mehreren Jahren R. Meyer und O. Oppelt[1]) eine Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ erhalten, welche Wolle gelb färbt und der die Constitutionsformel



ertheilt wurde. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[2]) hat nun gefunden, daß dieser Körper sich ebenso wie die Rhodamine esterificiren läßt, und gelangte so zu neuen gelben Farbstoffen. Nach den in den Patentschriften niedergelegten Ansichten gehören diese, ebenso wie der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ selbst, der Acridinreihe an:



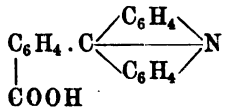
Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$



Ester.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 3376 (1888); 24, 1412 (1891). — [2]) D. R.-P. Nr. 73334 und Nr. 75933 vom 20. Mai 1893.

Das Product aus Fluoresceïn und Ammoniak wäre hiernach eine Diamidophenylacridincarbonsäure oder Diamidoacridylbenzoësäure; zur Stütze dient dieser Auffassung die in der Patentbeschreibung mitgetheilte Thatsache, daß es gelingt, die Amidogruppen zu eliminiren und so die von A. Bernthsen und J. Franke[1]) beschriebene Acridylbenzoësäure:



zu erhalten[2]). — Wird der zunächst gewonnene Ester $C_{20}H_{14}N_3O_2 . R$ noch weiter mit alkylirenden Agentien behandelt, so treten auch in die Amidogruppen substituirende Radicale ein. Während der ursprüngliche Ester ein reines, dem Auramin ähnliches Gelb färbt, werden mit den auch am Stickstoff alkylirten Producten mehr goldgelbe Farbentöne erhalten.

Größere technische Bedeutung scheint übrigens diesen Producten nicht zuzukommen.

---

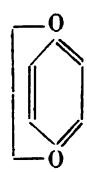
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 224, 45 (1884). — [2]) Dieser Abbau wurde durch noch nicht veröffentlichte Versuche, welche Herr R. Groß in meinem Laboratorium ausführte, bestätigt.

Chinonimidfarbstoffe.

Unter diesem Namen kann man nach unseren heutigen Kenntnissen mehrere zum Theil sehr wichtige Gruppen von Farbstoffen zusammenfassen, nämlich die Indamine und Indophenole, die Oxazime — Naphtolblau, Gallocyanin ꝛc. — die Thiazime — Methylenblau — die Eurhodine, Safranine, Mauveïne; endlich die Induline. Wahrscheinlich wird später einmal auch das Anilinschwarz den Chinonimidkörpern zugerechnet werden.

Die Möglichkeit, so verschiedenartige Farbstoffe unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten, beruht auf einer Anschauungsweise, welche zuerst R. Nietzki[1]) der Darstellung zu Grunde gelegt hat, und welche übrigens — mutatis mutandis — auch auf andere Farbstoffgruppen übertragen worden ist[2]). Nach ihr erscheinen diese Körper als Derivate der hypothetischen Chinonimide, und zwar leiten sich die meisten von den Imiden des p-Chinons ab, theilweise werden sie auf das noch hypothetischere o-Chinondiimid bezogen. Denkbar ist es freilich, wie sich später zeigen wird, die sämmtlichen Gruppen dieser Classe auch als Derivate des p-Chinons zu betrachten.

Bekanntlich kann man das gewöhnliche Chinon entweder als ein Superoxyd oder als ein Diketon auffassen:



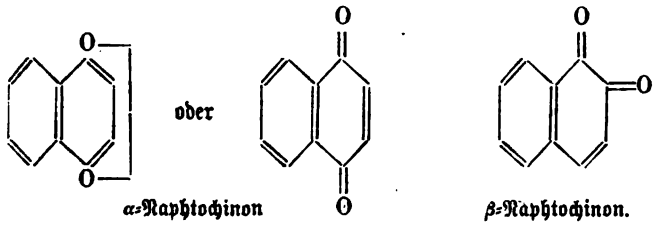
I. Superoxydformel

II. Ketonformel.

In der Benzolreihe ist nur ein p-Chinon bekannt; vom Naphtalin dagegen kennt man im α-Naphtochinon die p-, im β-Naphtochinon die o-Verbindung. Während für das erstere, welches in Eigenschaften und Verhalten durchaus dem Benzochinon gleicht, die entsprechenden beiden Formulirungen

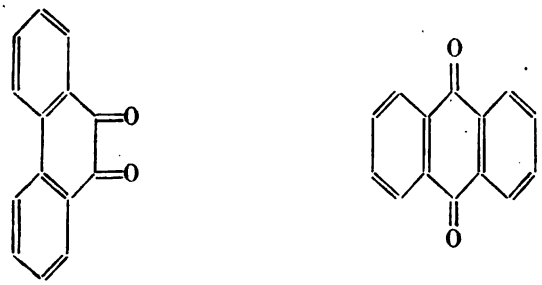
[1]) Chemie der organischen Farbstoffe. 1. Auflage. Berlin 1889. — [2]) Vergl. besonders das Capitel Triphenylmethanfarbstoffe.

statthaft erscheinen, verhält sich das β-Naphtochinon durchaus abweichend, und man betrachtet es allgemein als Diketon:



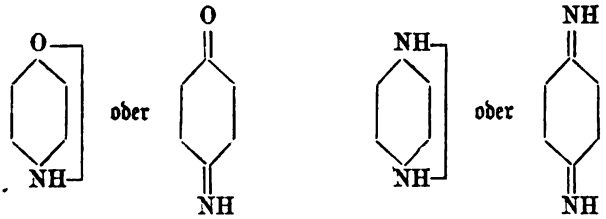
α-Naphtochinon β-Naphtochinon.

So ist auch das sogenannte Phenanthrenchinon ein unzweifelhaftes o-Diketon; das Anthrachinon aber ein p-Diketon:



Phenanthrenchinon Anthrachinon.

Vom p-Benzochinon kann man nun ein Imid und ein Diimid ableiten, welche man gleichfalls auf zweierlei Art formuliren kann:



p-Chinonimid p-Chinondiimid.

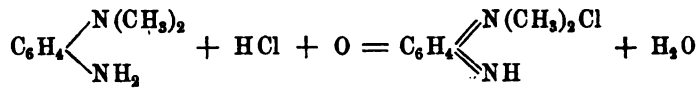
Die diesen Formeln entsprechenden Körper konnten zwar bisher nicht dargestellt werden; dagegen kennt man Chlorderivate derselben, nämlich:

Chinonchlorimid Chinondichlorimid,

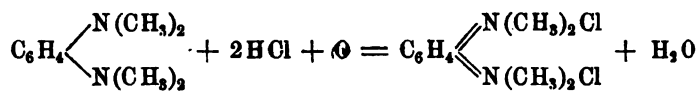
welche durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf p-Amidophenol bezw. p-Phenylendiamin erhalten wurden.

Als Derivate des Chinondiimids sind wahrscheinlich auch ein rother und ein blauer Farbstoff zu betrachten, welche C. Wurster durch Oxydation des

Dimethyl- bezw. des Tetramethyl-p-Phenylendiamins erhielt[1]). Die Bildung und Constitution dieser Körper entspricht vermuthlich den folgenden Gleichungen:

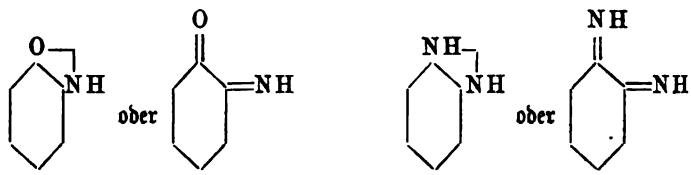


Rother Farbstoff



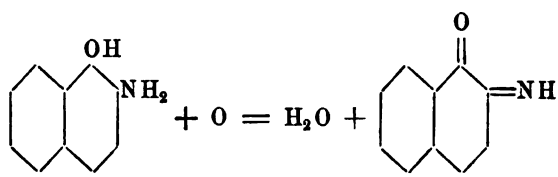
Blauer Farbstoff.

Die Imide des o-Chinons sind noch hypothetischer als die p-Chinonimide, weil ja das o-Chinon selbst in der Benzolreihe nicht bekannt ist. Sie wären zu formuliren:



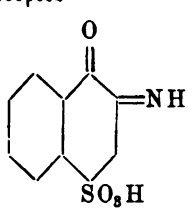
o-Chinonimid o-Chinondiimid.

In der Naphtalinreihe ist, wie das o-Chinon, so auch ein o-Chinonimid bekannt. Dasselbe erhielt C. Liebermann durch Oxydation des 2-Amido-1-Naphtols[2]). Schüttelt man eine Lösung dieses Körpers in Ammoniak oder Alkalilauge mit Luft, so färbt sie sich grün und das Oxydationsproduct scheidet sich in violetten Küpenblumen oder Häuten ab:



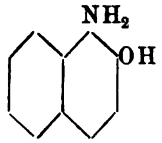
2, 1-Amidonaphtol 1, 2-Naphtochinonimid, Imidooxynaphtalin.

Eine Sulfosäure dieses Körpers



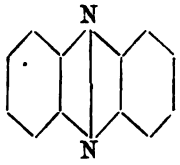
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 1803, 1808, 2071 (1879). — [2]) Liebig's Ann. 211, 55 (1882).

stellten F. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) dar, entweder durch Sulfuriren des 1,2-Naphtochinonimids oder durch gelindes Erwärmen der entsprechenden Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{O}H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H$, in Sodalösung unter Zutritt der Luft. — Die Imidooxynaphtalinsulfosäure ist ein violetter Farbstoff, welcher sich in saurem Bade direct auf Wolle fixirt und auch die metallischen Beizen färbt. In concentrirtem Bade giebt er ein der Seife und dem Licht gut widerstehendes Schwarz. — Andere Sulfosäuren des 2,1-Amido-α-Naphtols geben bei der Oxydation ähnliche Farbstoffe. — Die Sulfosäuren des 1,2-Amido-β-Naphtols:

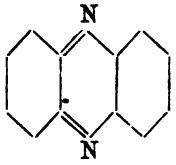


geben bei analoger Behandlung meist Farbstoffe, welche Wolle in saurem Bade rothbraun färben und sich auch auf Baumwolle unter Anwendung von Metallbeizen fixiren lassen. Die Amidonaphtolsulfosäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{O}H.\overset{5}{S}O_3H$ und die der R- und G-Säure entsprechenden Verbindungen bilden indessen Ausnahmen von dieser Regel.

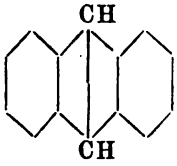
Ein Derivat des o-Chinondiimids ist das Phenazin, die Muttersubstanz der Eurhodine, Safranine und Induline (früher Azophenylen genannt):



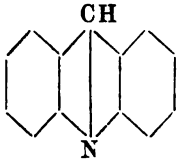
oder



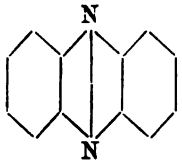
Die erstere Formulirung läßt es als Analogon des Anthracens und Acridins erscheinen:



Anthracen



Acridin



Phenazin.

Derivate des Diphenylamins.

Indamine.

Die blauen bis grünen Farbstoffe dieser Gruppe haben wegen ihrer Unbeständigkeit keine technische Verwendung gefunden. Ihr Studium war aber

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1400 (1892); D. R.-P. Nr. 63043 vom 23. September 1891.

von großem theoretischem Interesse, da sie in naher Beziehung zu den Safraninen stehen und als Uebergangsglieder bei der Bildung dieser wichtigen Farbstoffe auftreten. Die nähere Erforschung der Indamine wurde daher der Schlüssel zu der so lange in Dunkel gehüllten Constitution der Safranine.

Den ersten Vertreter der Indamine erhielt im Jahre 1880 R. Bindschedler durch gemäßigte Oxydation einer Mischung von Dimethylanilin und Dimethyl-p-Phenylendiamin; es ist ein prachtvoll grüner Farbstoff, welcher sich mit großer Leichtigkeit in ein Safranin überführen läßt [1]). Die Natur der Indamine wurde indessen durch R. Nietzki festgestellt, welcher das einfachste, gewissermaßen typische Indamin, das sogenannte Phenylenblau, durch vorsichtige Oxydation von Anilin- und p-Phenylendiamin darstellte [2]). Derselbe erkannte auch, daß das Witt'sche Toluylenblau (s. dieses Werk S. 752) eine analoge Constitution besitzt.

Die Indamine entstehen durch gemeinsame Oxydation aromatischer Monamine mit p-Diaminen bei Einhaltung niederer Temperaturen. Bedingung ist dabei, daß das Monamin eine unbesetzte p-Stellung und das Diamin mindestens eine primäre Amidgruppe enthält. Für die zweite Amidgruppe des Diamins, sowie für diejenige des Monamins ist es gleichgültig, ob sie alkylirt sind oder nicht. — An der Bildung der Indamine ist immer je ein Molecül der beiden Basen betheiligt.

Durch Säuren werden die Indamine leicht unter Bildung von Chinon zersetzt.

Hydrirende Agentien führen sie in Leukokörper über, welche durch Oxydation die Farbstoffe zurückliefern. Das Phenylenblau giebt hierbei das auch auf anderem Wege zu erhaltende p-Diamidodiphenylamin:

$$NH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases}$$

Hiernach und in Rücksicht auf die oben erörterten näheren Umstände, welche die Entstehung der Indamine bedingen, ließ sich die Bildung und Constitution derselben beispielsweise folgendermaßen formuliren:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 . NH_2 \\ + \; C_6H_5 . NH_2 \end{matrix} + O_2 = \underbrace{N\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH \end{cases}}_{\text{Phenylenblau.}} + 2\,H_2O$$

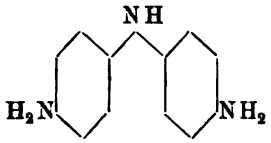
Man kann annehmen, daß der Condensationsproceß zunächst zur Bildung der Leukobase führt:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 . NH_2 \\ + \; C_6H_5 . NH_2 \end{matrix} + O = NH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases} + H_2O,$$

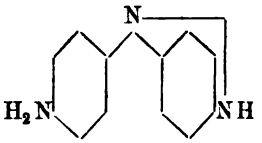
welche dann aber gleich weiter zu dem Farbstoff oxydirt wird. — Die in den obigen Formelbildern ausgedrückte Auffassung erklärt es nun, warum von den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 207 (1880); ibid. 16, 864 (1883). — [2]) Ibid. 16, 464 (1883).

beiden Amidgruppen des Diamins mindestens die eine unsubstituirt sein muß, da nach ihr bei der Farbstoffbildung die beiden Wasserstoffatome wegoxydirt werden. Die weitere Erfahrung, daß nur Monamine mit unbesetzter p-Stellung der Indaminbildung fähig sind, führt zu dem Schlusse, daß das Diamin eben in diese freie p-Stellung eingreift. Da überdies nur p-Diamine die fraglichen Farbstoffe liefern, so ergiebt sich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, daß bei den Indaminen beide Amidgruppen in p-Stellung zu dem die Aminreste verbindenden Stickstoffatome stehen. Demnach wären die obigen Formeln folgendermaßen weiter aufzulösen:



Leukophenylenblau



Phenylenblau.

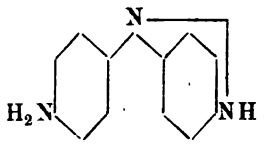
Diese Ansicht hat dadurch eine Bestätigung gefunden, daß das Leukophenylenblau sich als identisch mit p-Diamidodiphenylamin erwiesen hat. Die Base wurde zuerst von R. Nietzki[1]) durch Reduction des Anilinschwarz erhalten, wobei sie sich gleichzeitig mit p-Phenylendiamin bildet; später von R. Nietzki und O. N. Witt[2]) durch Amidirung des entsprechenden p-Dinitrodiphenylamins. Letzteres entsteht neben der isomeren o-Verbindung, wenn man rohes Nitrosodinitrodiphenylamin[3]) mit alkoholischer Salzsäure behandelt und dadurch die Nitrosogruppe abspaltet.

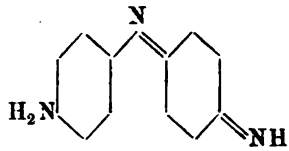
Das bei der Reduction des Anilinschwarz gebildete Diamin giebt durch Oxydation Chinon, woraus R. Nietzki die oben angegebene p-Formel ableitete. Ganz streng folgt hieraus wohl nur, daß die eine der beiden Amidgruppen zum Diphenylaminstickstoff in p-Stellung steht; indessen ist keine Thatsache bekannt, welche der Ausdehnung dieses Schlusses auf die zweite Amidgruppe widerspricht, und das ganze Verhalten der Indamine ebenso wie ihre Bildungsweise machen denselben, wie oben bereits bemerkt, zu einem sehr wahrscheinlichen.

Die so gewonnene Auffassung von der Natur der Indamine läßt diese Körper als Derivate des Diphenylamins erscheinen: das Leukoindamin ist ja nichts anderes, als Diamidodiphenylamin. Andererseits zeigt ein Blick auf die aufgelösten Formeln, daß das Indamin sich zugleich von dem hypothetischen p-Chinondiimid ableitet. Da man dieser Verbindung, ebenso wie dem Chinon, eine zweifache Formel zuschreiben kann, so wird auch das Indamin dieser doppelten Auffassung zugänglich sein; dieselbe spiegelt sich in den Formeln:

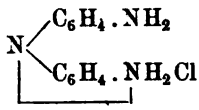
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 1097 (1878). — [2]) Ibid. 12, 1399 (1879); s. auch H. Hager, ibid. 18, 2576 (1885). — [3]) Dasselbe wurde durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure, Amylnitrit, Alkohol und Eisessig auf Diphenylamin erhalten. O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 758 (1878).

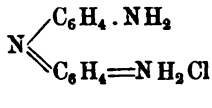




Die Bildung des Phenylenblaus erfolgt, wenn man eine eiskalte Mischung von salzsaurem Anilin und salzsaurem p-Phenylendiamin mit einer Auflösung von Kaliumdichromat versetzt. Der tiefblaue Farbstoff ist aber, wie oben bemerkt, so unbeständig, daß er nicht isolirt werden konnte. Daß aber der Farbbase die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung zukommt, ist aus der Reduction zu p-Diamidodiphenylamin, sowie aus der Analogie mit dem genauer untersuchten Bindschedler'schen Grün (s. unten) zu schließen. — Der Farbstoff selbst ist natürlich ein Salz:



bezw.



Wird derselbe mit einem Anilinsalz gemeinsam oxydirt, so schlägt die blaue Farbe in Roth um und es entsteht das einfachste Safranin: Phenosafranin. Diese Reaction ist weiter unten eingehender zu besprechen.

Ein vierfach methylirtes Indamin, das Dimethylphenylengrün, nach seinem Entdecker auch Bindschedler'sches Grün genannt, entsteht durch gemeinsame Oxydation gleicher Molecüle Dimethylanilin und Dimethyl-p-Phenylendiamin:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 . N(CH_3)_2 \end{matrix} + HCl + O_2 = N\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die Oxydation wird auch hier mittelst Kaliumdichromat bewirkt. Durch Chlorzink wird der Farbstoff in Form eines krystallinischen Doppelsalzes abgeschieden. — Das zu seiner Darstellung erforderliche Dimethyl-p-Phenylendiamin wird am einfachsten durch Reduction von Nitrosodimethylanilin erhalten. — Durch Reduction geht das Grün in Tetramethyldiamidodiphenylamin:

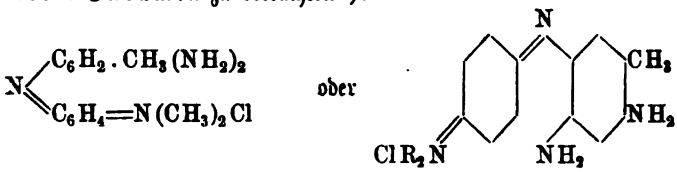
$$NH\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

über. — Alkalien verwandeln die grüne Lösung des Farbstoffs in Blau; bei längerer Einwirkung entweicht Dimethylamin, wahrscheinlich unter Bildung des entsprechenden Indophenols:

$$N\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \end{matrix} + NaOH = N\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}O \end{matrix} + NH(CH_3)_2 + NaCl.$$

Wird das Bindschedler'sche Grün mit 1 Mol. essigsaurem Anilin vermischt und in der Siedehitze mit Kaliumdichromat oxydirt, so erhält man ein vierfach methylirtes Phenosafranin.

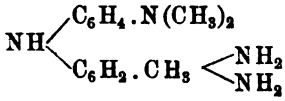
Das Toluylenblau von Witt (s. dieses Werk S. 754) ist als ein amidirtes Indamin zu betrachten[1]):



Da seine Bildungsweisen und Eigenschaften bereits früher besprochen sind, so sei hier nur noch einmal darauf hingewiesen, daß man es sowohl durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-Phenylendiamin und 1 Mol. m-Toluylendiamin, als auch durch Einwirkung der letzteren Base auf Nitrosodimethylanilin erhalten kann. Hier vertritt die Nitrosogruppe das sonst angewandte Oxydationsmittel, und die Bildung des Farbstoffs erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_3.CH_3(NH_2)_2 \\ + ON.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix} + HCl = N\begin{cases} C_6H_2.CH_3(NH_2)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \end{cases} + H_2O.$$

Das Leukotoluylenblau ist dem entsprechend ein zweifach methylirtes Triamidophenyltolylamin:



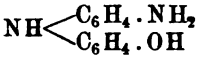
Das aus dem Toluylenblau durch intramoleculare Oxydation und Reduction entstehende Toluylenroth ist weiter unten bei den Eurhodinen zu besprechen.

Indophenole.

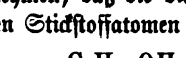
Wie die aromatischen Amine, so geben auch die Phenole bei gemeinsamer Oxydation mit p-Diaminen Farbstoffe. Dieselben stehen in ihrem Charakter den Indaminen außerordentlich nahe; gemäß ihrer Bildungsweise enthalten sie aber an Stelle einer basischen eine sauerstoffhaltige Gruppe. Sie sind sehr zweckmäßig mit dem Namen Indophenole belegt worden. Dem einfachsten Vertreter derselben ist, entsprechend den oben entwickelten Anschauungen, eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:

[1]) R. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 475 (1883); Organische Farbstoffe, 2. Auflage, S. 165.

Die entsprechende Leukoverbindung ist:



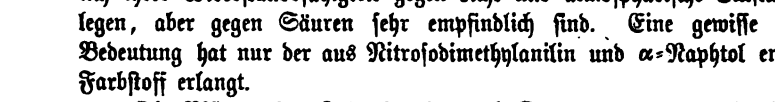
Man könnte auch annehmen, daß die dichtere Bindung im Molecül der Farbstoffe zwischen den beiden Stickstoffatomen erfolgt, und also formuliren:



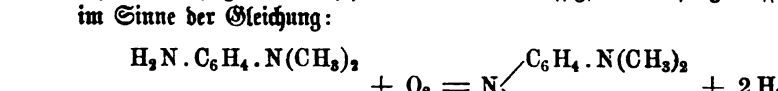
dem widerspricht aber der chemische Charakter dieser Körper, welche durchaus keine phenolartigen, sondern schwach basische Eigenschaften haben.

Die Indophenole wurden von H. Köchlin und O. N. Witt entdeckt[1]). Es sind blaue bis violette Farbstoffe, welche den Indaminen hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Licht und atmosphärische Einflüsse überlegen, aber gegen Säuren sehr empfindlich sind. Eine gewisse technische Bedeutung hat nur der aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol entstehende Farbstoff erlangt.

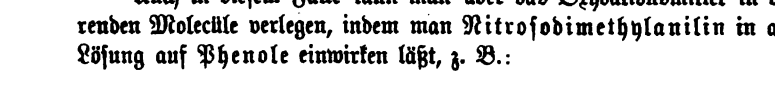
Die Bildung der Indophenole durch Oxydation von p-Diaminen und Phenolen erfolgt in alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung beispielsweise im Sinne der Gleichung:



Auch in diesem Falle kann man aber das Oxydationsmittel in die reagirenden Molecüle verlegen, indem man Nitrosodimethylanilin in alkalischer Lösung auf Phenole einwirken läßt, z. B.:



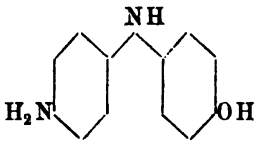
Uebrigens kann man auch die erstere Reaction umkehren, indem man p-Amidophenole gemeinsam mit aromatischen Aminen oxydirt:

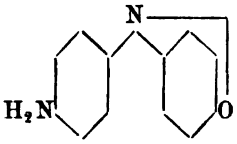


Die Bildungsbedingungen für die Indophenole entsprechen denen der Indamine, so daß man für deren nähere Constitution zu entsprechenden Schlüssen gelangt. Dem einfachsten, übrigens sehr wenig gekannten Indophenol und seiner Leukobase müssen daher die folgenden aufgelösten Formeln zugeschrieben werden:

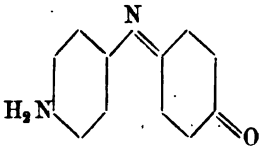
---

[1]) D. R.-P. Nr. 15915 vom 19. März 1881; L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 18903 vom 7. October 1881; Nr. 19231 vom 26. October 1881; Nr. 20850 vom 31. Mai 1882. Siehe auch R. Möhlau, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2843 (1883); 18, 2913 (1885); O. N. Witt, ibid. 17, 76 (1884); R. Nietzki, ibid. 17, 223 (1884).





bezw.

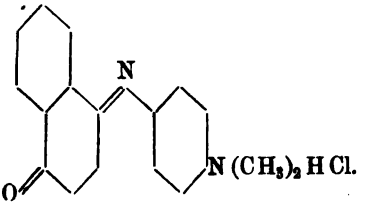


Das Leukoindophenol ist demnach ein p-Oxy-p-Amidodiphenylamin, womit auch die Indophenole als Derivate des Diphenylamins gekennzeichnet sind.

Wie bereits erwähnt, sind die Indophenole schwache Basen; die Salze sind indessen ungefärbt, während sie im freien Zustande die charakteristische blaue oder violette Färbung zeigen. Säuren zersetzen sie, wie die Indamine, unter Chinonbildung. — Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Indophenole gegen alkalische Reductionsmittel. Die in Alkali unlöslichen Farbstoffe werden dadurch in die phenolartigen und daher alkalilöslichen Leukobasen übergeführt. So entsteht eine ungefärbte Lösung, welche aber schon durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs den Farbstoff regenerirt, so daß dieser sich allmälig in blauen Flocken wieder ausscheidet. Dieses Verhalten ist ganz demjenigen des Indigblau analog, und wie von der Indigküpe, so spricht man daher auch von einer Indophenolküpe. Hiervon macht man in der Färberei entsprechende Anwendung (s. w. u.).

Wie bereits angeführt, hat nur der aus α-Naphtol zu erhaltende Farbstoff eine nennenswerthe praktische Anwendung gefunden. Er wird im Handel schlechthin als „Indophenol" bezeichnet. Zu seiner Darstellung kann man entweder Nitrosodimethylanilin mit α-Naphtol condensiren oder ein Gemenge von α-Naphtol mit Dimethyl-p-Phenylendiamin oxydiren; als Oxydationsmittel dient Kaliumdichromat oder Natriumhypochlorit. — Außerdem ist in einer der oben angeführten Patentbeschreibungen eine Methode angegeben, nach welcher das Indophenol auch durch Einwirkung von Dimethyl-p-Phenylendiamin auf Dibrom-α-Naphtol in Gegenwart eines kaustischen oder kohlensauren Alkalis erhalten werden kann; letzteres soll HBr-entziehend wirken. Eine erschöpfende Deutung dieser Reaction ist vorläufig nicht möglich.

Der Farbstoff besitzt die Formel



Das „Indophenol“ bildet ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol mit blauer Farbe lösliches Pulver. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure rothbraun. — Durch Reductionsmittel, wie Traubenzucker und Natronlauge oder Zinnoxydulsalze, wird es in die Leukoverbindung, das Dimethyl-p-Amidophenyl-1-Oxy-4-Naphtylamin:

$$NH\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 . OH \end{cases}$$

übergeführt. Die Zinnverbindung dieses Körpers ist an der Luft beständig und wird unter dem Namen „Indophenolweiß“ in den Handel gebracht. Man bereitet dieses Product durch Erwärmen von Indophenol mit essigsaurem Zinnoxydul. Es stellt eine gelblichweiße Paste dar, welche sich in viel kochendem Wasser löst. Setzt man ein Alkali zu der Paste, so scheiden sich an der Luft blaue Flocken von Indophenol ab.

Die Anwendung des Farbstoffs in der Färberei entspricht durchaus derjenigen des Indigblau. Die Faser wird mit einer alkalischen Lösung von Indophenolweiß imprägnirt und dann durch Oxydation an der Luft oder durch ein oxydirendes Agens, wie Kaliumdichromat oder Chlorkalk, der Farbstoff regenerirt. Es ist auch vorgeschlagen worden, das Indophenol auf der Faser zu entwickeln, indem man letztere mit dem Gemisch von Diamin und Phenol tränkt und dieses durch ein entsprechendes Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt.

Vor einigen Jahren ist von Durand, Huguenin u. Co. die gemeinsame Anwendung von Indophenol und Indigo empfohlen worden. Eine mit beiden Farbstoffen angesetzte Indigo-Indophenolküpe giebt Färbungen, welche denen des reinen Indigos an Widerstandsfähigkeit gleich kommen sollen, wodurch eine bedeutende Ersparniß an dem theureren Indigo ermöglicht werden würde [1]). Es scheint, daß diese Angaben sich im Großen und Ganzen bestätigen.

Es ist auch vorgeschlagen worden, das Indophenolweiß im Kattundruck zu verwenden, indem man es mit Traganth verdickt, aufdruckt, und durch Hängen und Dämpfen event. auch darauf folgendes Passiren durch ein Dichromatbad den Farbstoff auf der Faser entwickelt [2]).

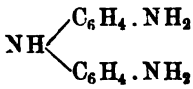
In den oben angeführten Patenten sind auch Nitrosophenole und Chinonchlorimide als Componenten der Indophenolbildung genannt. Man erhält blaue, aber äußerst unbeständige Farbstoffe, wenn man diese Körper in alkalischer Lösung auf Phenole einwirken läßt. Vermuthlich liegen in diesen nicht näher untersuchten Körpern die sauerstoffhaltigen Analogen der Indamine vor, so daß wir folgende Beziehungen haben:

$$N\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4{=}NH \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4{=}O \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$$

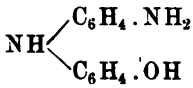
---

[1]) Chem.-Zeitung 1889, 191, 626, 726. — [2]) H. Köchlin, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1882, p. 532.

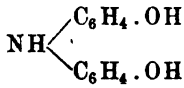
Und die entsprechenden Leukobasen:



p-Diamidodiphenylamin

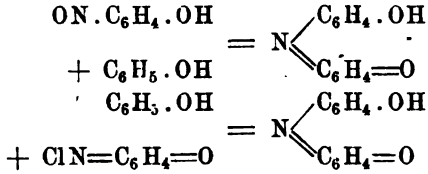


p-Amido-p-Oxydiphenylamin

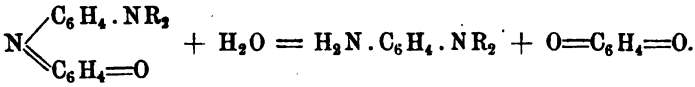


p-Dioxydiphenylamin.

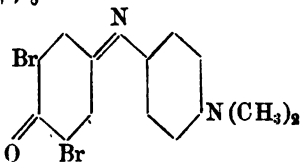
Die Bildung der fraglichen Farbstoffe müßte dann nach folgendem Schema vor sich gehen:

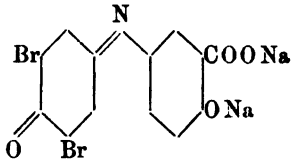


Eine ganze Anzahl von Indophenolen beschrieb H. P. Bayrac[1]). Er benutzte sie zu einer bequemen Darstellung der p-Chinone, welche sich auf die Zersetzung der Indophenole durch Säuren gründet: sie werden durch verdünnte Schwefelsäure glatt in das entsprechende Chinon und p-Diamin gespalten:



Ferner haben R. Möhlau und K. Uhlmann[2]) mit Hülfe des aus Dibrom-p-Amidophenol gewonnenen Dibromchinonchlorimids einige zweifach gebromte Indophenole dargestellt, welche sich zum Theil wegen ihrer größeren Krystallisationsfähigkeit besser zur Untersuchung eignen, als die ungebromten Farbstoffe, z. B.:





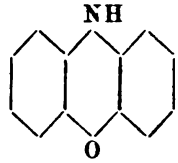
Derivate des Oxydiphenylamins.

Die Bildung der Indamine und Indophenole beruht, wie wir sahen, auf der Vereinigung von p-Diaminen, p-Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden mit aromatischen Aminen und Phenolen. Der Eingriff der ersteren erfolgt dabei regelmäßig in der p-Stellung gegenüber den Amid- oder Hydroxylgruppen der letzteren. Amine oder Phenole, deren p-Stellung substituirt ist, erweisen sich als unfähig zu dieser Umsetzung.

[1]) Bull. soc. chim. 11, 1129, 1130, 1131; 13, 897. — [2]) Liebig's Ann. 289, 90 (1895).

Unter gewissen Umständen kann aber die Condensation zwischen den in Frage kommenden Körpern statt in der p- auch in der o-Stellung erfolgen. Es entsteht so eine Reihe zum Theil sehr wichtiger Farbstoffe, welche sich von den Indaminen und Indophenolen durch größere Beständigkeit unterscheiden, und daher in der Technik eine erhöhte Bedeutung erlangt haben. Auch diese Körper leiten sich einerseits, wie die Indamine, vom Chinondiimid, andererseits, analog den Indophenolen, vom Chinonimid ab. Nach einem Vorschlage von R. Nietzki[1]) werden die ersteren als Oxazime, die letzteren als Oxazone bezeichnet. Früher faßte man die ganze Gruppe unter dem Namen Oxazine zusammen.

Wie die Indamine und Indophenole sich ferner als Derivate des Diphenylamins darstellen, so erscheinen die Oxazime und Oxazone als Substitutionsproducte des Oxydiphenylamins:



welches A. Bernthsen durch Condensation von o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten hat[2]):

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + \begin{cases}HO\\HO\end{cases}C_6H_4 = C_6H_4\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Oxazime.

Der erste dieser Körper wurde schon im Jahre 1879 von R. Meldola[3]) durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol als ein indigblauer Farbstoff erhalten. Seine Bildung scheint hiernach in directer Analogie mit derjenigen des Indophenols aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol zu stehen. Aber sowohl die äußeren Bedingungen der Bildung als die Eigenschaften des β-Naphtolfarbstoffs lassen erkennen, daß die Analogie nur eine scheinbare ist. Die Indophenolbildung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar gewöhnlich in neutraler oder alkalischer Lösung; Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol vereinigen sich in eisessigsaurer Lösung erst bei etwa 110°. Das Indophenol ist ein gegen Säuren wenig beständiger blauer Farbstoff; das Meldola'sche Blau dagegen ist bedeutend widerstandsfähiger, so daß es als basischer Baumwollfarbstoff eine nicht unwichtige Anwendung gefunden hat.

Meldola hatte seinem Farbstoff die Formel $C_{13}H_{16}N_2O$ gegeben, wonach er mit dem Indophenol aus α-Naphtol isomer wäre. R. Nietzki[4]) hat es

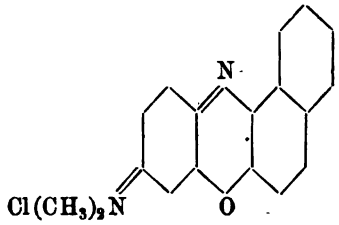
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2994 (1892); s. auch R. Möhlau, ibid. 1055. — [2]) Ibid. 20, 943 (1887). — [3]) Ibid. 12, 2065 (1879); Journ. Chem. Soc. 39, 37 (1881). — [4]) R. Nietzki und R. Otto, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1736 (1888).

indessen sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Körper die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_2OCl$ besitzt. Seine Bildung würde demnach im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2.HCl\end{cases} + C_{10}H_7.OH = C_{18}H_{15}N_2OCl + H_2O + H_2$$

vor sich gehen. Die in derselben stehenden zwei Wasserstoffatome werden aber nicht entwickelt, sondern wirken reducirend auf eine entsprechende Menge Nitrosodimethylanilin. In der That zeigte sich, daß bei der Bildung des Meldola'schen Blaus stets eine größere Menge Dimethyl-p-Phenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$, gebildet wird.

Die Constitution des Farbstoffs ist nach R. Nietzki durch die folgende Formel auszudrücken:

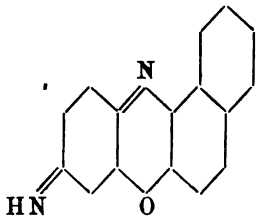


Dieselbe erklärt in sehr befriedigender Weise die Bildung und Eigenschaften desselben. Im β-Naphtol ist die p-Stellung gegenüber dem Hydroxyl nicht frei, Indophenolbildung daher ausgeschlossen. Es greift in Folge dessen die Nitrosogruppe des Dimethylanilins in die Orthostellung ein, und dieser Umstand wird Veranlassung zur Bildung des sechsgliedrigen, aus vier Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden Oxazinringes. Die Anwesenheit des letzteren im Molecüle des Meldola'schen Blaus ist offenbar die Ursache seiner im Vergleich mit den Indophenolen bedeutenden Beständigkeit.

Eine Bestätigung dieser Anschauung fanden R. Nietzki und R. Otto[1]) in der Darstellung eines ganz ähnlichen, rothvioletten Farbstoffs $C_{16}H_{10}N_2O$ aus Chinondichlorimid und β-Naphtol:

$$C_6H_4\begin{cases}NCl\\NCl\end{cases} + C_{10}H_7.OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl.$$

Die Constitution der Farbbase entspricht der Formel

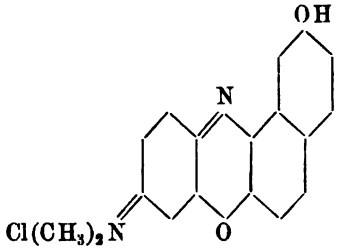


[1]) l. c.

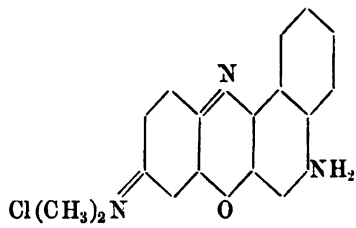
Das Meldola'sche Blau ist seit einer Reihe von Jahren Gegenstand der Fabrikation, und wird unter verschiedenen Namen, wie Neublau oder Echtblau verschiedener Marken, Naphtolblau, Naphtylenblau u. s. w., in den Handel gebracht. Es ist ein dunkelviolettes, bronzeglänzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich mit blauvioletter Farbe; tannirte Baumwolle färbt es indigblau. — Die Handelsmarken sind übrigens durchaus keine einheitlichen Körper, was sich in ihren bald mehr blau, bald mehr rothvioletten Färbungen zu erkennen giebt [1]).

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Naphtolblau s. S. 1472.

Dem Naphtolblau ähnliche Farbstoffe sind das Muscarin und das Nilblau. Ersteres ist ein hydroxylirtes, letzteres ein amidirtes Naphtolblau:



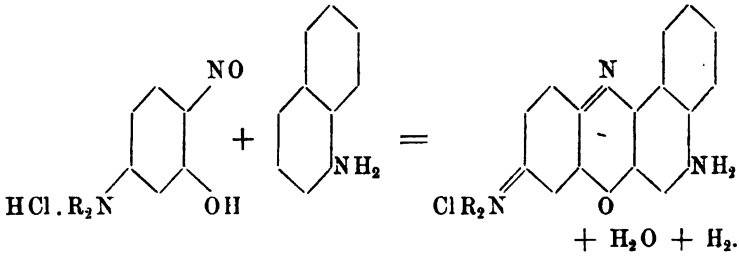
Muscarin



Nilblau.

Das Muscarin wurde 1885 durch J. Annaheim in der Farbenfabrik von Durand und Huguenin in Basel durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2,7-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OH)_2$, erhalten und von R. Nietzki und A. Bossi [2]) näher untersucht. Es ist ein blauvioletter basischer Farbstoff, welcher sich auf tannirter Baumwolle fixiren läßt.

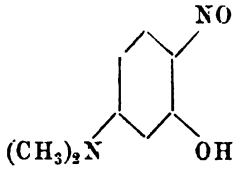
Die Bildung des Nilblau ist eine von der des Naphtolblau und des Muscarins etwas abweichende. Es wurde im Jahre 1888 von Th. Reissig entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirt [3]). Man erhält es durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Amidophenol auf α-Naphtylamin:



Hier bewirkt der Hydroxylsauerstoff des Nitrosodimethyl-m-Amidophenols:

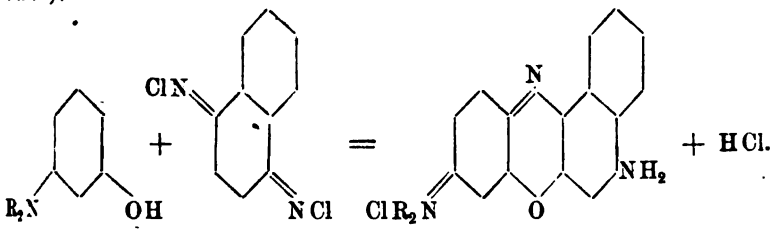
---

[1]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2247 (1890). — [2]) Ibid. 25, 3002 (1892). — [3]) D. R.-P. Nr. 45268 vom 28. Februar 1888; Nr. 60922 vom 20. Juni 1891; s. auch Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 49844 vom 29. März 1889.



den Schluß des Oxazinringes.

Gewissermaßen eine Umkehrung dieser Reaction ist eine zweite Bildungsweise des Nilblau aus alkylirtem m-Amidophenol und α-Naphtochinondichlorimid [1]):

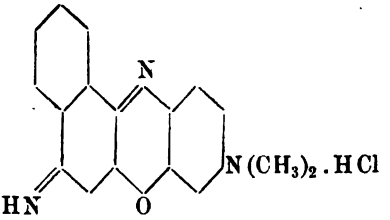


Ersetzt man bei der Darstellung des Nilblau nach dem ersten Verfahren das Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol durch das p-Kresolderivat

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{O}H . NO . \overset{2}{N}(CH_3)_2,$$

so entsteht ein blauer Farbstoff, welcher sich vor dem Nilblau durch größere Löslichkeit auszeichnet [2]).

Das Nilblau ist von R. Möhlau [3]) untersucht worden, welcher ihm eine der obigen tautomere Formel



ertheilt. Er hat auch den entsprechenden Diäthylfarbstoff

$$HN{=}C_{10}H_3 \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} C_6H_3 . N(C_2H_5)_2 . HCl$$

dargestellt und unterscheidet beide Körper als Methylnilblau und Aethylnilblau.

Auch das Nilblau, welches übrigens als Sulfat, $(C_{18}H_{16}N_3O)_2SO_4$, in den Handel kommt, ist ein basischer, auf tannirter Baumwolle fixirbarer Farbstoff. Als Nilblau A entsteht das Sulfat der zweifach äthylirten Base $(C_{20}H_{20}N_3O)_2SO_4$ aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und α-Naphtyl-

---

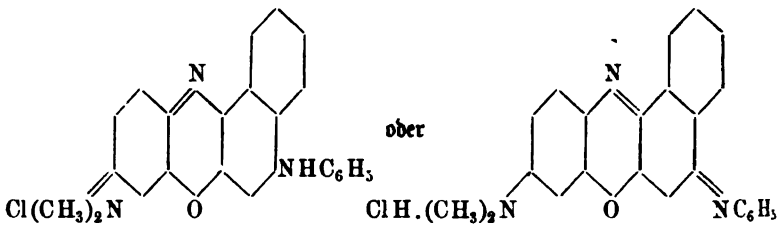
[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 74391 vom 16. Juni 1891; Nr. 74519 vom 14. Februar 1893. — [2]) A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M., D. R.-P. Nr. 75753 vom 12. Januar 1892. — [3]) Liebig's Ann. 289, 111.

amin. Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt ferner unter der Bezeichnung Nilblau 2 B einen Farbstoff in den Handel, welcher durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol auf Benzyl-α-Naphtylamin entsteht.

Die nahe Beziehung zwischen Naphtol- und Nilblau ergiebt sich aus einem Versuche von R. Nietzki und A. Bossi[1]), welche fanden, daß der erstere Farbstoff durch Einwirkung von Anilin in ein phenylirtes Nilblau übergeführt werden kann. Die Reaction erfolgt schon auf dem Wasserbade im Sinne der Gleichung:

$$C_{18}H_{15}N_2OCl + C_6H_5.NH_2 = C_{24}H_{20}N_3OCl + H_2.$$

Der Wasserstoff wird nicht als solcher entwickelt, sondern durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt. Dem Reactionsproducte, welches in grün glänzenden Krystallen erhalten wird und die thierische Faser, sowie die tannirte Baumwolle grünstichig blau färbt, ist nach seiner Bildung eine der folgenden Formeln zu ertheilen:



Die zweite würde einen Bindungswechsel und die Wanderung eines Wasserstoffatomes bei der Bildung des Körpers voraussetzen. Nietzki hält eine solche nicht für unwahrscheinlich, da der freie Farbstoff nicht die Formel einer Ammoniumbase, sondern diejenige eines Amins, $C_{24}H_{19}N_3O$, besitzt. Daß das so erhaltene Anilid des Naphtolblau wirklich ein phenylirtes Nilblau ist, wurde durch eine Synthese mittelst salzsauren Nitrosodimethyl-m-Amidophenols und Phenyl-α-Naphtylamins, $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$, bewiesen, wobei ein Körper resultirte, welcher sich als völlig identisch mit dem aus Naphtolblau und Anilin erhaltenen erwies.

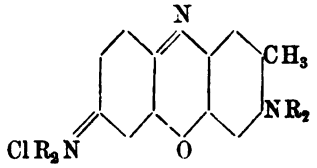
Derselbe Farbstoff entsteht auch durch Einwirkung von Anilin auf Muscarin bei 75 bis 80°, während bei 90 bis 100° ein davon verschiedenes grünes, bei 120 bis 130° ein blaugraues Product erhalten wird[2]).

Analoge Farbstoffe erhielten auch A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlorimid auf alkylsubstituirte m-Amidophenole[3]). Aus Dimethyl-m-Amidokresol werden so blaue, im Tone dem Methylenblau nahestehende Farbstoffe gewonnen, welche als Capriblau verschiedener Marken in den

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2998 (1892). — [2]) L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen, D. R.-P. Nr. 79122 vom 20. Januar 1894. — [3]) D. R.-P. Nr. 62367 vom 27. August 1890; Nr. 63238 vom 19. October 1890.

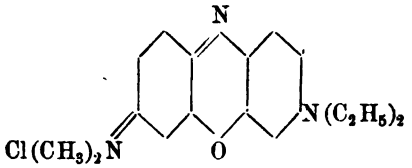
Handel gebracht werden[1]). Die Zusammensetzung dieser Körper muß offenbar dem folgenden Schema entsprechen:



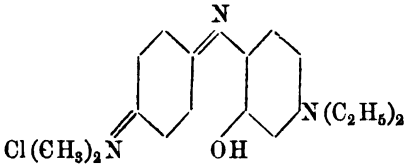
Capriblau

welches die Verwandtschaft zum Nilblau deutlich hervortreten läßt.

In der Absicht, einen Farbstoff der Methylenblaureihe darzustellen, oxydirte Ch. Lauth[2]) p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{NH_2}_{S_2O_3H}$ zusammen mit Diäthyl-m-Amidophenol, erhielt aber dabei nicht den erwarteten Körper, sondern ein Oxazim:



Dieser Körper, welcher einen blauvioletten Farbstoff darstellt, konnte nicht durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodimethylanilin, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ und Diäthyl-m-Amidophenol, $C_6H_4<^{N(C_2H_5)_2}_{OH}$ erhalten werden; vielmehr entstand unter diesen Umständen ein Indamin:

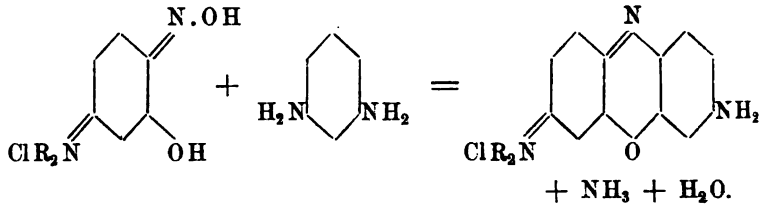


welches sich nicht weiter in das Oxazim überführen ließ.

Die Nitrosoverbindungen der alkylirten m-Amidophenole vereinigen sich auch leicht mit m-Diaminen[3]). Der Verlauf der Reaction ist hier nicht ohne Weiteres zu construiren, da sich entweder Oxazine vom Typus des Nilblaus oder Eurhodine der Toluylenrothreihe bilden können (s. w. u.). Im ersteren Falle würde eine der beiden NH_2-Gruppen des Diamins als Ammoniak abgespalten, im letzteren die OH-Gruppe des Amidophenols als Wasser. Da die fraglichen Körper blaue Farbstoffe sind, so ist wohl anzunehmen, daß

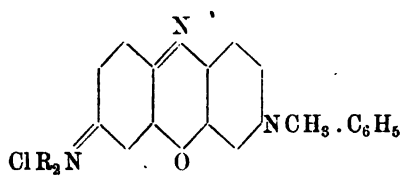
[1]) Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien 1892, S. 262; Lehne's Färberzeitung 7, 1892—93, Musterbeilage 1. — [2]) Compt. rend. **118**, 473. — [3]) A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. Nr. 74690 vom 16. Nov. 1890; Nr. 74918 vom 25. März 1892; Nr. 75018 vom 11. Nov. 1892; Nr. 75234 vom 11. Nov. 1892; Nr. 75243 vom 17. Juni 1893.

sie sich in ihrer Constitution eher dem Nilblau anschließen, als dem Tolylenroth; ihre Bildung könnte dann der folgenden Gleichung entsprechen:



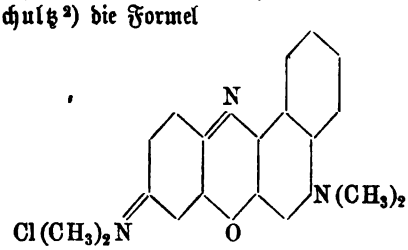
Dies wäre so zu sagen ein typisches Nilblau. Auffallend wäre hiernach nur der besonders hervorgehobene, im Vergleich mit dem Nilblau stark basische Charakter. — Nicht ganz leicht verständlich ist ferner die Angabe, daß sich statt der m-Diamine auch p-Diamine der Benzolreihe zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe verwenden lassen. Dagegen ist es nur eine Modification des Verfahrens, wenn an Stelle der Nitrosoverbindungen der alkylirten m-Amidophenole Azofarbstoffe derselben als Componenten der Farbstoffbildung angeführt werden.

Einen grünblauen, basischen, leicht löslichen Farbstoff derselben Reihe erhielt ferner die Soc. anon. des mat. color. et prod. chim. de St. Dénis durch Umsetzung von Nitrosomethyldiphenylamin, $C_6H_4 . NO . NCH_3 . C_6H_5$, mit Diäthyl-m-Amidophenol[1]). Nach seiner Bildung ist ihm die Formel



zu ertheilen.

Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtolblau und nachträgliche Oxydation entsteht ein als Neumethylenblau GG bezeichneter Farbstoff, welchem G. Schultz[2]) die Formel

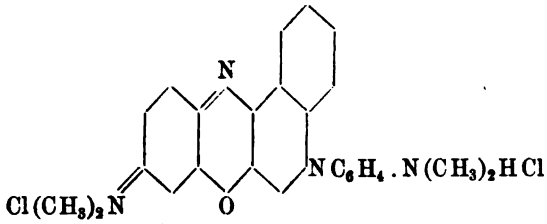


ertheilt. Er würde hiernach dem aus Naphtolblau und Anilin resultirenden „phenylirten Nilblau" entsprechen (S. 1472; siehe daselbst auch Nilblau 2 B).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 75127 vom 28. Mai 1892. — [2]) Tabellar. Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 170; L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 54658 vom 25. März 1890.

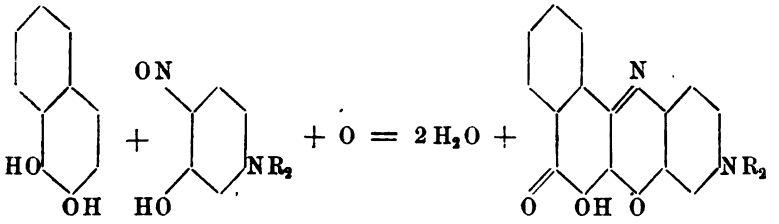
Sehr wahrscheinlich gehört hierher auch ein als Cyanamin bezeichneter Farbstoff, welchen O. N. Witt durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Naphtolblau darstellte [1]), und welcher vermuthlich in Folge einer Condensation von 1 Mol. β-Naphtol und 2 Mol. Nitrosodimethylanilin entsteht:



Denselben Körper erhielt bald darauf die Frankfurter Anilinfabrik L. Cassella u. Co. durch Einwirkung von Dimethyl-p-Phenylendiamin, $C_6H_4 . NH_2 . N(CH_3)_2$, auf das Naphtolblau. — Sie stellte eine ganze Reihe ähnlicher Körper dar, indem sie Naphtolblau mit verschiedenen Aminen der aliphatischen und der Benzolreihe umsetzte [2]). — Auch Ammoniak wirkt auf das Naphtolblau ein, und es werden dadurch Verbindungen erhalten, welche sich von dem Ausgangsproducte durch grünlich blauere Färbung und größere Echtheit gegen Alkalien auszeichnen [3]). (S. oben Neumethylenblau GG.) Die Umsetzung erfolgt in alkoholischer Lösung unter Zuführung von Sauerstoff vermittelst eines Luftstromes.

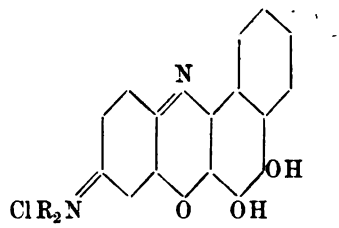
Die Cyanamine sind, abweichend von dem Naphtolblau, welches immer einen violetten Ton hat, grünlichblaue Farbstoffe, welche zum Theil auch bei Abendbeleuchtung ihre reine Färbung bewahren. Die mit Naphtolblau gefärbten Stoffe nehmen dagegen bei Lampenlicht eine nahezu rothbraune Färbung an.

Eine neue Gruppe von Oxazinfarbstoffen erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [4]) durch Condensation von β-Naphtohydrochinon, $1,2-C_{10}H_6(OH)_2$ bezw. dessen Sulfosäuren mit den Nitrosoderivaten der alkylirten m-Amidophenole. Nach der ihnen von den Patentinhabern ertheilten Formel muß angenommen werden, daß ihre Bildung mit einem Oxydationsprocesse verknüpft ist:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2247 (1890); D. R.-P. Nr. 61662 vom 5. Juli 1890. — [2]) D. R.-P. Nr. 54658 vom 25. März 1890; Nr. 56722 vom 25. Dec. 1889. — [3]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 59084 vom 24. Aug. 1890. — [4]) D. R.-P. Nr. 77120 vom 31. März 1893.

Ebenso berechtigt, wie diese Formulirung, erscheint indessen die folgende:



nach welcher der Körper sich als ein zweifach hydroxylirtes Naphtolblau darstellt und somit dem Muscarin verwandt wäre.

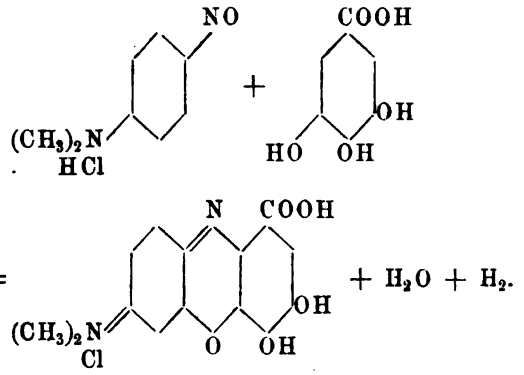
Statt des β-Naphtohydrochinons kann man auch 1-Amido-2-Naphtol oder 2-Amido-1-Naphtol bezw. deren Sulfosäuren für diese Synthese benutzen; es spaltet sich dann während der Reaction die Amidgruppe in Form von Ammoniak ab und wird durch Sauerstoff resp. OH ersetzt. Die Reaction vollzieht sich in wässeriger, siedend heißer Lösung. — Die so erhaltenen Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle in blauen, walkechten Tönen.

Bei der Bildung des Naphtolblau erfolgt, wie wir sahen, die Orthocondensation und die damit zusammenhängende Ringschließung in Folge des Umstandes, daß im β-Naphtol die p-Stellung gegenüber der Hydroxylgruppe bereits besetzt und daher ein p-Condensationsproceß unmöglich ist. Derselbe Effect kann aber unter Umständen auch durch andere Bedingungen herbeigeführt werden. Dies ist in der That der Fall bei einem Farbstoff, welcher wenig später als das Naphtolblau durch H. Köchlin entdeckt und durch die Firma L. Durand, Huguenin u. Co. in Basel unter dem Namen Gallocyanin (auch Solidviolett ꝛc.) in den Handel gebracht worden ist [1]). Das Gallocyanin entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin oder Gallussäure. Beispielsweise werden 2 Thle. Tannin und 1 Thl. salzsaures Nitrosodimethylanilin in 10 Thln. Wasser gelöst und so lange erwärmt, bis das Maximum der Färbung eingetreten ist. Die Reactionsmasse wird dann in viel Wasser gelöst und der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt. Die Reaction kann auch in essigsaurer oder alkoholischer Lösung durchgeführt werden. — Der Farbstoff wird gewöhnlich als grünliche Paste in den Handel gebracht; trocken bildet er ein bronzeglänzendes Pulver. Der reine Farbstoff besteht aus kleinen, grünglänzenden Nadeln. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löst er sich mit blauvioletter Farbe, mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine kornblumenblaue Lösung. — Die praktische Verwendung des Gallocyanins beruht wesentlich auf seiner Fähigkeit, mit den Beizen, vor Allem mit Chromoxydsalzen, unlösliche gefärbte Lacke zu bilden. Es färbt mit Chrom gebeizte Wolle blauviolett und läßt sich unter Mitwirkung einer Chrombeize auf Wolle und Baumwolle auch durch Druck fixiren.

[1]) D. R.-P. Nr. 19580 vom 17. December 1881.

Aehnliche Farbstoffe werden durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure u. s. w. erhalten.

Näher untersucht wurde das Gallocyanin durch R. Nietzki und R. Otto[1]). Sie fanden zunächst, daß bei seiner Darstellung nicht gleiche Moleciile Nitrosodimethylanilin und Gallussäure glatt auf einander einwirken, sondern daß ein Theil der letzteren unverbraucht bleibt, während gleichzeitig Dimethyl-p-Phenylendiamin, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ als Nebenproduct auftritt. Letztere Erscheinung haben wir auch bei der Bildung des Naphtolblaus kennen gelernt; sie rührt auch in diesem Falle davon her, daß bei der Farbstoffbildung ein Theil des Nitrosodimethylanilins reducirt wird. — Die Zusammensetzung des Gallocyanins entspricht der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Will man sich seine Bildung und Constitution durch eine Formel klar machen, so kann man sich denken, daß zunächst ein Chlorid entsteht:



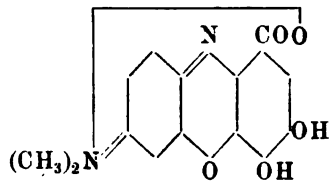
Der in dieser Gleichung figurirende Wasserstoff wird, ebenso wie bei der Bildung des Naphtolblaus, nicht frei entwickelt, sondern reducirt, wie bereits erwähnt, einen Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethyl-p-Phenylendiamin:

$$3\,C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NO} + 2\,C_6H_2(OH)_3COOH$$
$$= 2\,C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2} + H_2O.$$

Der freie Farbstoff des oben formulirten Chlorides sollte nun eine Ammoniumbase sein, indem an die Stelle des an Stickstoff gebundenen Chloratoms eine Hydroxylgruppe tritt. Er müßte hiernach statt $C_{15}H_{12}N_2O_5$ die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_6$ haben. — Nietzki macht zur Erklärung dieser Abweichung die plausible Annahme, daß bei der Bildung des Körpers Salzbildung zwischen der basischen Ammonium- und der sauren Carboxylgruppe stattfindet, wonach dem Farbstoff die folgende Formel zu ertheilen wäre:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1740 (1888).



$= C_{15}H_{12}N_2O_5$

Gallocyanin.

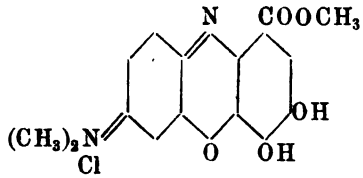
Die Fähigkeit der Beizenfärbung ist auf die Anwesenheit zweier, in Orthostellung befindlicher Hydroxylgruppen zurückzuführen. Eine Bestätigung der Formel fanden R. Nietzki und R. Otto in der Darstellung einer zweifach acetylirten Verbindung aus dem Methyläther des Gallocyanins (s. unten). Dieselbe beweist die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in dem Molecül des Farbstoffs.

Ein Blick auf die obige Bildungsgleichung zeigt, in welcher Weise in diesem Falle die Schließung des Oxazinringes zu Stande kommt. Die Gallussäure enthält drei Hydroxylgruppen. Zwei derselben sind so gestellt, daß die p-Stellung ihnen gegenüber frei ist. Wenn aber der Nitrosodimethylanilinrest eine dieser freien p-Stellungen besetzt, so muß er nothwendig zu der anderen Hydroxylgruppe in o-Stellung treten; es ist also die Gallussäure nur einer gleichzeitigen o- und p-Condensation fähig. Der erstere der beiden Processe führt dann zur Bildung des Oxazinringes.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen[1]) stellten sulfonirte Farbstoffe der Gallocyaningruppe dar, indem sie Sulfosäuren zweifach alkylirter Amidoazobenzole auf Gallussäure bezw. Gallussäurederivate in Gegenwart von Essigsäure einwirken ließen. Bedingung ist dabei, daß die Amidoazobenzolsulfosäure wenigstens eine Sulfogruppe in demjenigen Benzolkerne enthält, welcher bei der Reduction das Diamin liefert, z. B. $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3.SO_3H.NR_2$. Es sind zugleich Säure- und Beizfarbstoffe; mit Chrombeizen geben sie blauviolette bis blaugrüne Färbungen.

Läßt man Nitrosodimethylanilin auf den Methyläther der Gallussäure einwirken, so erhält man den Methyläther des Gallocyanins, welcher von A. Kern zuerst dargestellt[2]) und von der Firma Kern u. Sandoz in Basel unter der Bezeichnung Prune in den Handel gebracht wurde. Er bildet in Wasser lösliche, braunglänzende Kryställchen oder ein dunkelbraunes Pulver. — Auch dieser Farbstoff wurde von R. Nietzki und R. Otto[3]) untersucht. Vom Gallocyanin unterscheidet er sich durch seinen erheblich stärkeren Basencharakter; er bildet mit Säuren beständige, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Handelsproduct besteht aus dem leicht krystallisirbaren Chlorhydrat. Dieses konnte aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und daraus durch Natriumcarbonat oder Acetat die Farbbase abgeschieden werden. Letztere besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5.CH_3$. — Dem Chlorhydrat muß hiernach die Formel

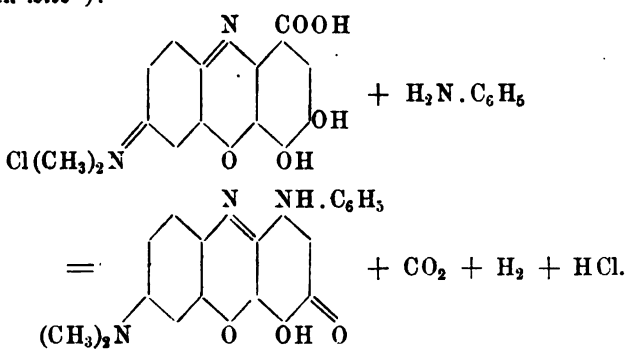
[1]) D. R.-P. Nr. 80434 vom 6. Februar 1894. — [2]) D. R.-P. Nr. 45786 vom 3. April 1887. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1742 (1888).



zukommen; in dem freien Farbstoffe dagegen wird man eine Neutralisation der positiven Ammoniumgruppe mit einem der negativen Phenolhydroxyle annehmen müssen.

Es wurde bereits oben angeführt, daß der Methyläther des Gallocyanins zwei Acetylgruppen aufnimmt. R. Nietzki und R. Otto erhielten so den Körper $C_{16}H_{12}N_2O_5(C_2H_3O)_2 = C_{20}H_{18}N_2O_7$, und sie erblicken hierin eine Bestätigung der von ihnen angenommenen Gallocyaninformel. Mit der eben angeführten Ansicht der Genannten über die Natur des „Prune" ist die Existenz dieses Diacetates aber nur schwer zu vereinigen, da bei einer Bindung zwischen der Ammoniumgruppe und einem Phenolhydroxyl in dem Farbstoff nur noch eine Hydroxylgruppe übrig bleiben würde.

Durch Erwärmen mit Anilin wird das Gallocyanin, ähnlich dem Naphtolblau, in einen dem phenylirten Nilblau analogen Farbstoff verwandelt, wobei aber das Carboxyl des Gallussäurerestes durch die Anilidgruppe verdrängt und abgespalten wird [1]):



Auch in diesem Falle wird der bei der Reaction auftretende Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Die Ausbeute an Anilid beträgt übrigens nur 50 bis 60 Proc. der Theorie, und zwar gleichgültig, ob die Operation bei Zutritt oder Abschluß der Luft ausgeführt wird. — Auf den Bindungswechsel, welchen die obige Formulirung in sich schließt, braucht nur hingewiesen zu werden.

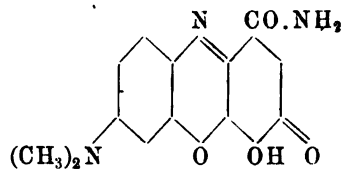
Die Einwirkungsproducte von Anilin und anderen aromatischen Aminen auf Gallocyanin werden von der Firma Kern u. Sandoz in Basel zur Darstellung von Sulfosäuren benutzt, welche als wasserlösliche blaue Farbstoffe

[1]) R. Nietzki und A. Bossi, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2995 (1892).

Verwendung finden[1]). Die Monosulfosäure des oben formulirten Anilids bezw. deren Ammoniumsalz führt im Handel den Namen Delphinblau.

Auch mit Aminen der Fettreihe setzt sich das Gallocyanin zu neuen Farbstoffen um[2]). Erwärmt man es z. B. mit wässerigen Lösungen von Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- oder Diäthylamin auf dem Wasserbade, so entstehen rein blaue wasserlösliche Farbstoffe, welche zum Färben von Wolle und Baumwolle unter Anwendung von Chrombeize dienen. — Von diesen verschiedene Producte bilden sich durch Einwirkung der wasserfreien aliphatischen Amine auf Gallocyanin, gleichfalls bei Wasserbadtemperatur. Sie sind, wie die vorigen, in Wasser löslich, und färben mit Chrom gebeizte Wolle in grünblauen bis blaugrünen Tönen. — Ueber die Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist noch nichts bekannt.

Ersetzt man bei der Darstellung des Gallocyanins die Gallussäure durch Gallaminsäure, $C_6H_2(OH)_3CO.NH_2$, so entsteht das sogenannte Gallaminblau[3]). G. Schultz[4]) formulirt dasselbe:

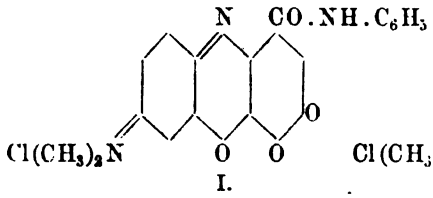


Die entsprechende Aethylverbindung aus Nitrosodiäthylanilin oder salzsaurem Diäthylamidoazobenzol und Gallaminsäure ist das sogenannte Coreïne RR oder Coelestinblau[5]). Beide Producte färben chromgebeizte Wolle blau. — Durch Einwirkung von Anilin bei 40 bis 60° auf diese Farbstoffe entstehen grünblaue Beizfarbstoffe[6]).

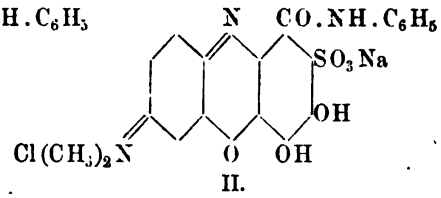
Eine von H. Schiff[7]) durch Vereinigung von Digallussäure mit Anilin dargestellte, als Gallanilid bezeichnete Verbindung giebt mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin zunächst einen olivgrünen, in Wasser und Alkali unlöslichen Farbstoff, welcher durch Behandeln mit Natriumbisulfit und Alkohol in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt wird[8]); letztere wird als Gallusblau oder Tanninindigo bezeichnet. P. Cazeneuve[9]) hat diese Körper untersucht. Das Gallanilid hat die Formel $C_6H_2(OH)_3CO.NH.C_6H_5$; der mittelst salzsaurem Nitrosodimethylanilin daraus zu erhaltende spritlösliche Farbstoff wird als ein Anilid eines oxydirten Gallocyanins aufgefaßt (I):

---

[1]) D. R.-P. Nr. 55942 vom 27. Sept. 1889; Nr. 57453 vom 5. Januar 1890; Nr. 59134 vom 10. Juni 1890. — [2]) L. Durand, Huguenin u. Co. in Basel, D. R.-P. Nr. 57459 vom 11. Sept. 1890; Nr. 64387 vom 19. December 1891. — [3]) J. R. Geigy u. Co. in Basel, D. R.-P. Nr. 48996 vom 19. Febr. 1889. — [4]) Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 164. — [5]) Ibid. S. 165; L. Durand, Huguenin u. Co., D. R.-P. Nr. 76937 vom 1. Febr. 1893. — [6]) L. Durand, Huguenin u. Co., D. R.-P. Nr. 87935 vom 16. Febr. 1895; Nr. 88084 vom 3. Dec. 1895. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 2592 (1882). — [8]) Gesellsch. f. chem. Industrie in Basel, D. R.-P. Nr. 50998 vom 23. Juli 1889. — [9]) Compt. rend. 116, 696, 884.



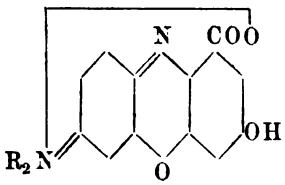
I.



II.

Durch die Einwirkung des Bisulfits werden nach Angabe des Verfassers die beiden Chinonsauerstoffatome zu Hydroxyl reducirt, während zugleich eine SO_3Na-Gruppe in den Gallanilidrest eintritt (II). — Tanninindigo ist übrigens nicht mehr im Handel. — Anscheinend damit verwandt ist das Gallanilgrün oder Solidgrün G von L. Durand, Huguenin u. Co., welches durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Tanninanilid, nochmalige Einwirkung von Anilin, Sulfirung und Nitrirung erhalten wird, und chromirte Wolle grün anfärbt [1]).

Dem Gallocyanin nahe verwandt sind jedenfalls auch die blauen Farbstoffe, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. durch Einwirkung von Nitrosodimethyl- oder Diäthylanilin auf symmetrische Dioxybenzoësäure erhielt [2]). Vermuthlich entspricht ihre Constitution der Formel:



Bemerkenswerther Weise färben sie mit Chrom gebeizte Wolle, welche Eigenschaft hier nicht auf die Anwesenheit zweier, in Orthostellung befindlicher Hydroxylgruppen zurückgeführt werden kann. Doch hat man auch in anderen Fällen — z. B. bei den Azofarbstoffen — die Erfahrung gemacht, daß Derivate aromatischer Oxycarbonsäuren, auch wenn sie weder zwei unter einander in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppen, noch eine zum Carboxyl in derselben Stellung befindliche Hydroxylgruppe enthalten, mit Metalloxyden Farblacke zu bilden vermögen.

Oxazone.

Während wir im Vorstehenden eine ziemlich beträchtliche Zahl, zum Theil technisch wichtiger Oxazime kennen gelernt haben, ist die Gruppe der Oxazone bisher nur eine kleine, und ihre technische Bedeutung steht derjenigen ihrer

[1]) D. R.-P. Nr. 86415 vom 22. October 1895; G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 166. — [2]) D. R.-P. Nr. 57938 vom 15. Juli 1890.

Stickstoffanalogen erheblich nach. Es gehören dahin vor Allem die eigenthümlichen fluorescirenden Farbstoffe, welche durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehen[1]). Sie wurden von Weselsky schon vor mehr als 20 Jahren entdeckt und von ihm in Gemeinschaft mit R. Benedikt näher untersucht[2]). — Der Entdecker hatte diese Körper als Azoderivate des Resorcins angesprochen. Die zunächst entstehende Verbindung belegte er mit dem Namen Diazoresorcin und gab ihr die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$. Durch Einwirkung concentrirter Salz- oder Schwefelsäure geht sie in einen damals als Diazoresorufin bezeichneten und $C_{36}H_{18}N_4O_6$ formulirten Körper über. — Ein Bromderivat der letzteren wurde im Jahre 1880 von der Firma Bindschedler u. Busch in Basel patentirt[3]) und unter dem Namen „Fluorescirendes Blau" in den Handel gebracht.

Ueber die Constitution dieser Körper war man lange Zeit hindurch in völligem Dunkel; selbst ihre empirische Zusammensetzung war durchaus bestritten. Erst auf Grund der Erfahrungen, welche man über die Bildung und Constitution der im Vorstehenden besprochenen Chinonimidkörper gemacht hatte, ist es schließlich gelungen, den Schlüssel zu dem räthselhaften Wesen der fraglichen Verbindungen zu finden. Wir verdanken die Kenntniß ihrer Constitution einer ausgezeichneten Untersuchung, welche R. Nietzki, zum Theil in Gemeinschaft mit A. Dietze und H. Mäckler, ausführte[4]).

Die mittelst salpetriger Säure aus dem Resorcin zu erhaltenden Körper zeigen in ihrem ganzen chemischen Verhalten weder den Charakter von Azo-, noch den von Diazokörpern. Es schien deshalb zweckmäßig, die ursprünglichen mißverständlichen Namen abzuändern, und R. Nietzki bezeichnete das Weselsky'sche „Diazoresorcin" als Resazurin; das „Diazoresorufin" schlechthin als Resorufin. Die eingehende Untersuchung der beiden Körper und ihrer Derivate führte nun zunächst zur Feststellung ihrer empirischen Formeln. Es ergab sich:

Resazurin, $C_{12}H_7NO_4$
Resorufin, $C_{12}H_7NO_3$.

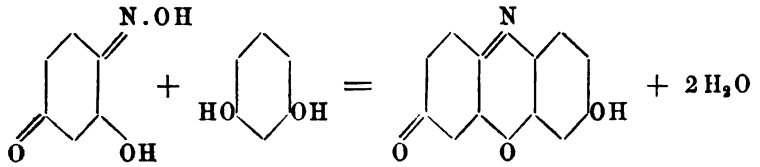
Hiernach erscheint das Resorufin als ein Reductionsproduct des Resazurins; in der That kann es auch, außer auf die oben angegebene Art, durch Einwirkung von Natriumbisulfit aus dem Resazurin erhalten werden.

Es konnte ferner im Resorufin die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe nachgewiesen werden, da es, außer einsäurigen Salzen, einen Aethyläther, $C_{12}H_6NO_3.C_2H_5$ und ein Acetylderivat, $C_{12}H_6NO_3.C_2H_3O$ bildet. — Durch saure Zinnchlorürlösung wird das Resorufin in die als Hydroresorufin bezeichnete Leukoverbindung, $C_{12}H_9NO_3$ verwandelt, welche durch Oxydation an der Luft sehr leicht wieder in Resorufin übergeht. — Am Stickstoff ließ sich kein substituirbares Wasserstoffatom nachweisen, derselbe muß daher tertiär an Kohlenstoff gebunden sein.

---

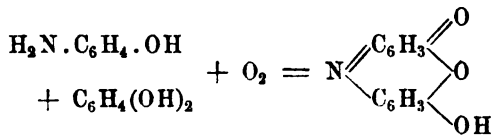
[1]) Dieses Werk S. 457. — [2]) Liebig's Ann. 162, 273 (1872); Monatsh. f. Chem. 1, 886 (1881). — [3]) D. R.-P. Nr. 14622 vom 30. Dec. 1880. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 3020 (1889); 23, 718 (1890); 24, 3366 (1891).

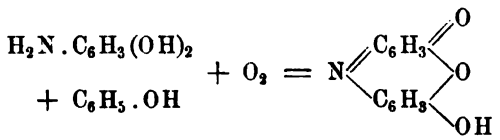
Diese Ergebnisse führten nun, in Verbindung mit einer sehr merkwürdigen Bildungsweise des Resorufins, zur Erkenntniß seiner Constitution. Der Körper entsteht nämlich auch durch Erhitzen von Nitrosoresorcin und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure. Dieser Vorgang erinnert durchaus an die Entstehung der Oxazine, und er läßt sich, wenn man das Nitrosoresorcin als Chinoxim betrachtet, folgendermaßen formuliren:



Nitrosoresorcin Resorcin Resorufin.

In analoger Weise entsteht das Resorufin aus Chinonchlorimid und Resorcin; ferner durch gemeinsame Oxydation von p-Amidophenol und Resorcin, sowie von Amidoresorcin und Phenol:

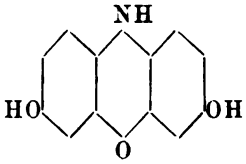




Auch aus Nitrophenol und Resorcin einerseits, sowie aus Nitrosoresorcin und Phenol andererseits wird Resorufin durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhalten.

Oxydirt man Amidoresorcin mit o-Kresol, so entsteht ein dem Resorufin homologer Körper; nicht aber wenn man p-Kresol anwendet. Es bestätigt dieses Verhalten die Annahme, daß der Stickstoff in die p-Stellung zum Hydroxyl eingreift.

Die Leukoverbindung des Resorufins ist ein zweifach hydroxylirtes Oxydiphenylamin:

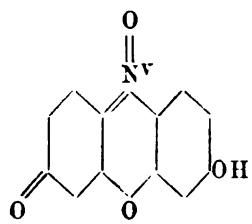


Das „fluorescirende Blau", auch Resorcinblau oder Irisblau genannt, wird durch Einwirkung von Brom auf Resorufin erhalten und besitzt die Zusammensetzung eines Tetrabromresorufins, $C_{12}H_3Br_4NO_3$. Es wird in Form eines Alkalisalzes verwendet; das Natriumsalz krystallisirt

in grünglänzenden Nadeln. — Das Resorcinblau färbt besonders Seide mit blauvioletter Farbe und starker braunrother Fluorescenz. Wegen seines hohen Preises hat es keine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden.

Das Resazurin bot der Ermittelung seiner Constitution größere Schwierigkeiten, als das Resorufin. Wie dieses verhält es sich wie ein einwerthiges Phenol, da es nur einsäurige Salze, einen Aethyläther, $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_5$, und ein Acetylderivat, $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_3O$, bildet. Mit Brom giebt es ein Tetrabromresazurin, $C_{12}H_3Br_4NO_4$, welches einen blauen, nicht fluorescirenden Farbstoff bildet und durch Reductionsmittel in Tetrabromresorufin verwandelt wird.

Nach seiner Zusammensetzung erscheint das Resazurin als ein Oxyresorufin, und seine Reduction zu Resorufin bestätigt diese Beziehung. Aber es fragt sich, welche Stellung das vierte Sauerstoffatom in dem Molecüle der Verbindung einnimmt. Ein Phenolhydroxyl kann es nicht sein, da das Resazurin, ebenso wie das Resorufin, ein einwerthiges Phenol ist. — Eine neue, von R. Nietzki ausgeführte Synthese des Resazurins hat aber einiges Licht auf die Constitution dieses Körpers geworfen. Es entsteht nämlich, wenn man gleiche Molecüle von Resorcin und Mononitrosoresorcin in alkoholischer Lösung und in Gegenwart eines Oxydationsmittels auf einander einwirken läßt. Die Reaction vollzieht sich unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Diese Bildungsweise ist derjenigen des Resorufins aus Nitrosoresorcin und Resorcin vollkommen analog: man kann aus ihr auf eine ähnliche Constitution beider Körper schließen, welche übrigens durch ihre genetischen Beziehungen bestätigt wird und demnach mit Nietzki formuliren:

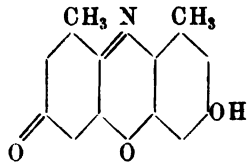


Resazurin.

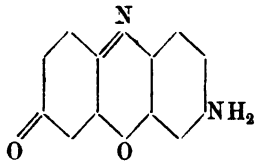
Erhitzt man Resorcin mit Natriumnitrit, so entsteht gleichfalls ein blauer Farbstoff, welcher mit demjenigen des Lackmus große Aehnlichkeit zeigt, insbesondere im freien Zustande roth ist und blau gefärbte Alkalisalze [1]) bildet. Er wird unter dem Namen Lackmoïd als Titerindicator verwendet [2]). — Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine ammoniakalische Resorcinlösung [3]).

[1]) R. Benedikt und P. Julius, Monatsh. f. Chem. 5, 534 (1884); M. C. Traub und C. Hock, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 2615 (1884). — [2]) M. C. Traub, Arch. d. Pharm. [3], 23, 27 (1885); O. Förster, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 163; F. Röhmann und W. Spitzer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 3010 (1891). — [3]) C. Wurster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 2938 (1887).

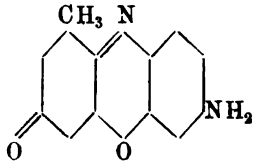
Orcin giebt, in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, eine dem Resorufin ganz analoge Verbindung, welcher von Nietzki der Name Orcirufin ertheilt wurde. Sie hat die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$, und ihre Constitution ist offenbar



Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin stellte R. Nietzki[1]) einen als Resorufamin bezeichneten Körper dar; Orcin giebt unter den gleichen Umständen eine homologe Verbindung, das Orcirufamin. Nach den für letzteres gefundenen Daten sind denselben die folgenden Formeln zu ertheilen:

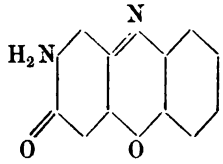


Resorufamin

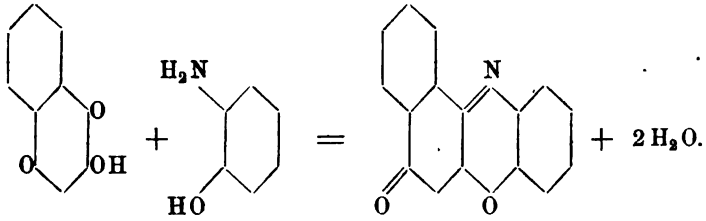


Orcirufamin.

Mit ersterem isomer ist ein Amidophenoxazon, welches O. Fischer und O. Jonas[2]) durch vorsichtige Oxydation von o-Amidophenol erhalten haben:



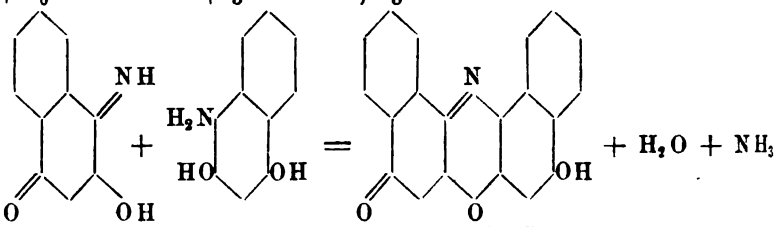
F. Kehrmann[3]) erhielt durch Condensation von Oxy-α-Naphtochinon und o-Amidophenol das Naphtophenoxazon:



Durch Oxydation des 1-Amido-, 2, 4-Dioxynaphtalins, $C_{10}H_5(\overset{2,4}{O}H)_2\overset{1}{N}H_2$ mittelst des Sauerstoffs der Luft dagegen gelangte er zu dem Resorufin der Naphtalinreihe. Dabei bildet sich vermuthlich zuerst das entsprechende

[1]) l. c. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2782 (1894). — [3]) Ibid. 28, 353 (1895).

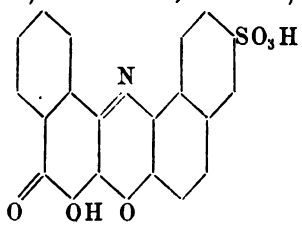
Oxynaphtochinonimid, welches dann auf einen Antheil unveränderter Substanz im Sinne der folgenden Gleichung einwirkt:



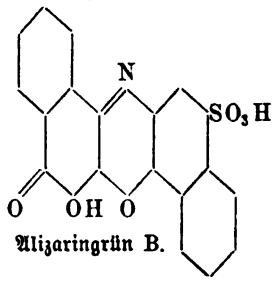
Naphtoresorufin
(Oxynaphtoxazon).

Der so gebildete Körper giebt rothe fluorescirende Lösungen; mit Säuren und Alkalien bildet er blaue Salze; die alkalischen Lösungen fluoresciren stark ziegelroth. Das Oxynaphtoxazon zeigt weitgehende Aehnlichkeit mit dem als „fluorescirendes Blau" bezeichneten Tetrabromresorufin (s. o.).

Zu den Oxazonen scheinen auch zwei als Alizaringrün G und Alizaringrün B bezeichnete Farbstoffe zu gehören, welche durch Einwirkung von β-Naphtochinonsulfosäure auf 1-Amido-2-Naphtol-6-Sulfosäure bezw. 2-Amido-1-Naphtol-4-Sulfosäure in alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur erhalten werden [1]). G. Schultz formulirt sie:



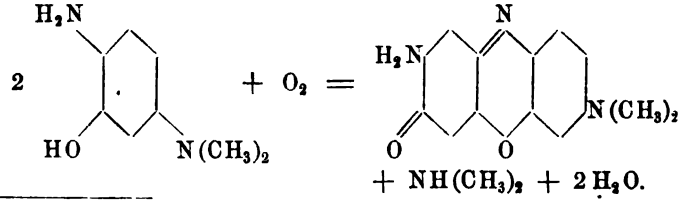
Alizaringrün G



Alizaringrün B.

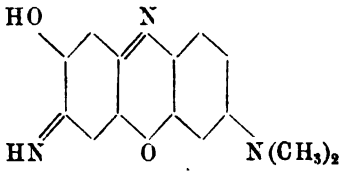
Beide färben Chrombeizen grün; nach der Markenbezeichnung jedenfalls der erstere Farbstoff mit gelblichem, der zweite mit bläulichem Stich.

Einige andere Oxazone sind von R. Möhlau [2]) synthetisch erhalten worden. So das asymmetrische Dimethyldiamido-Oxazon des Amidodimethyl-m-Amidophenols. Die Reaction erfolgt unter Abspaltung von Dimethylamin:

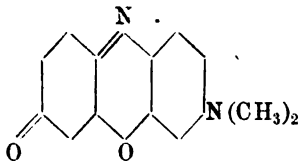


[1]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 172; Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 82097 vom 19. Januar 1895; Nr. 82740 vom 19. Februar 1895. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1055 (1892).

Das für diese Reaction benutzte Amidodimethyl-m-Amidophenol wurde durch Reduction der entsprechenden Nitrosoverbindung $C_6H_3.NO.OH.N(CH_3)_2$ erhalten. — Die Oxydation erfolgt schon durch den Sauerstoff der Luft. Das Product derselben ist eine dreisäurige Base, deren einsäurige Salze in Lösung blau gefärbt sind, während die zweisäurigen gelbrothe, die dreisäurigen blauviolette Lösungen geben. Die freie Base wird aus Alkohol in messinggläuzenden, rhombischen Krystallen abgeschieden. Auf Seide fixirt sie sich in essigsaurem Bade mit blauvioletter Farbe und bräunlichrother Fluorescenz. — Nach seiner Bildungsweise könnte der Körper auch ein Oxazim



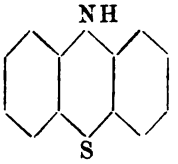
sein. Hiergegen spricht aber seine Unlöslichkeit in Alkali. Ferner wurde die Anwesenheit einer Amidogruppe dadurch direct bewiesen, daß sich die Base diazotiren läßt. Eliminirt man die Amidogruppe, so gelangt man zu dem Dimethylamido-Oxazon:



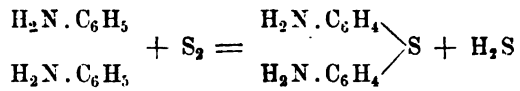
Dieser Körper ist eine zweisäurige Base, welche sich in Alkohol mit carmoisinrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz löst; Aether löst ihn mit rosenrother Farbe und stark gelber Fluorescenz. Auf der Seidenfaser fixirt er sich mit der Farbe und Fluorescenz der alkoholischen Lösung.

Derivate des Thiodiphenylamins.

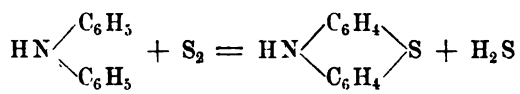
Wie durch den Eintritt eines Sauerstoffatomes in das Molecül des Diphenylamins der sechsgliedrige Oxazinring gebildet wird, so kann auch das Schwefelatom dieselbe Function übernehmen und zur Schließung des analogen Thiazinringes Veranlassung geben. Es entsteht so das dem Oxydiphenylamin entsprechende Thiodiphenylamin:



Während aber das Oxydiphenylamin und seine Derivate nur durch synthetische Vorgänge gebildet werden, bei denen die reagirenden Körper das zur Ringschließung erforderliche Sauerstoffatom bereits enthalten, kann der Schwefel in das fertige Diphenylaminmolecül nachträglich eingeführt werden. So entsteht Thiodiphenylamin durch directes Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel oder Schwefel abspaltenden Körpern, ein Vorgang, welcher ganz der Bildung des Thioanilins entspricht:

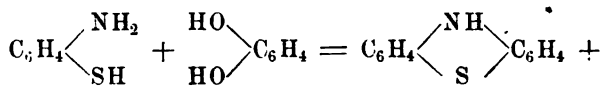


2 Mol. Anilin — Thioanilin



1 Mol. Diphenylamin — Thiodiphenylamin

A. Bernthsen, welcher das Thiodiphenylamin entdeckte und es zugleich als die Muttersubstanz der Methylenblaugruppe erkannte [1]), hat später noch eine weitere Synthese dieses Körpers ausgeführt und dadurch die an sich schon sehr wahrscheinliche Thiazinformel bestätigt. Er erhielt es nämlich durch gemeinsames Erhitzen von o-Amidophenylmerkaptan und Brenzcatechin [2]). Die Reaction, welche freilich nur geringe Ausbeute giebt, entspricht vollkommen der oben formulirten Synthese des Oxydiphenylamins aus o-Amidophenol und Brenzcatechin:



Sie beweist die Orthostellung des Schwefel- und Stickstoffatoms in dem Molecül des Thiodiphenylamins, ohne welche die Schließung des Thiazinringes nicht erfolgen könnte.

Die Farbstoffe, welche sich vom Thiodiphenylamin ableiten, sind als geschwefelte Indamine und Indophenole zu betrachten. Entsprechend den Oxazimen und Oxazonen können sie nach dem Vorschlage von R. Nietzki (s. oben) als Thiazime und Thiazone bezeichnet werden. Von hervorragender technischer Bedeutung ist bis zum heutigen Tage fast ausschließlich das zu der ersteren Classe gehörige Methylenblau.

Die theoretische Erforschung dieser Körper verdanken wir fast ausschließlich den eingehenden Untersuchungen A. Bernthsen's. Er ermittelte ihre Constitution, entdeckte wichtige Bildungsweisen und stellte zahlreiche neue Glieder der Reihe dar; die theoretisch interessanten Thiazone sind erst durch seine Arbeiten bekannt geworden. — Die Ergebnisse seiner Studien sind in drei größeren zusammenfassenden Abhandlungen niedergelegt [3]).

---

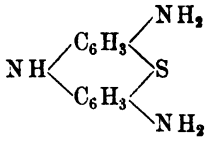
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2896 (1883). — [2]) Ibid. 19, 3255 (1886). — [3]) Liebig's Ann. 230, 73, 137 (1885); 251, 1 (1889).

Der Industrie sind diese Forschungen in hohem Maße zu Gute gekommen: auf Grund der erlangten Einsicht wurde die ursprüngliche Darstellung des Methylenblau als unrationell erkannt und durch Methoden ersetzt, welche sich der Theorie besser anschließen und dem entsprechend auch in der Praxis befriedigendere Resultate geben.

Ueber die Entdeckung des Methylenblau und die ersten auf dasselbe bezüglichen Untersuchungen ist in diesem Werke bereits früher berichtet worden [1]). Es wurde mitgetheilt, daß der erste Vertreter dieser Gruppe 1876 durch Ch. Lauth aus dem p-Phenylendiamin erhalten wurde. Es ist ein violetter Farbstoff, welcher technische Bedeutung nicht erlangt hat. — Erst als im Jahre darauf die Badische Anilin- und Sodafabrik das p-Phenylendiamin durch sein Dimethylderivat, das Amidodimethylanilin, ersetzte, und dadurch zur Entdeckung des Methylenblau geführt wurde, war ein neues und ergiebiges Feld industrieller Arbeit erschlossen. Das Methylenblau ist bald zum wichtigsten aller basischen blauen Farbstoffe geworden und hat vor Allem in der Färberei der Baumwolle eine dominirende Stellung errungen.

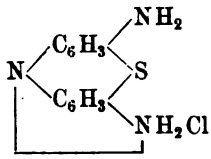
Auch über die ersten theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiete von A. Koch wurde a. a. O. bereits berichtet. Der Genannte ermittelte, daß von den isomeren Diamidobenzolen nur die p-Verbindung der Lauth'schen Reaction fähig sei. Dem Lauth'schen Violett gab er die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ und dem Methylenblau $C_{16}H_{18}N_4S$. — Koch untersuchte auch einen rothen Farbstoff, welcher sich gleichzeitig mit dem Methylenblau in kleinerer Menge bildet und aus den Mutterlaugen von dessen Darstellung gewonnen werden kann. Er gab ihm die Formel $C_{16}H_{18}N_4S_4$; der Körper wird passend als Methylenroth bezeichnet.

Wie bereits oben erwähnt, haben erst die Arbeiten A. Bernthsen's volle Klarheit in die Natur dieser Verbindungen gebracht. Er erkannte sie als Derivate des Thiodiphenylamins, und zeigte, daß das Lauth'sche Violett den einfachsten typischen Vertreter der ganzen Gruppe darstellt. Seine Leukobase ist das p-Diamidothiodiphenylamin:

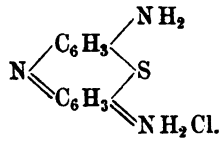


Für das Violett führte Bernthsen den kurzen Namen Thionin ein; das eben formulirte Diamin ist dem entsprechend als Leukothionin zu bezeichnen. — Für das Thionin selbst stellte Bernthsen zunächst die empirische Formel $C_{12}H_9N_3S$ fest, welche in der quantitativen Zusammensetzung mit der von Koch angenommenen fast genau übereinstimmt ($C_{24}H_{20}N_6S_2 : 2 = C_{12}H_{10}N_3S$; letztere Formel wäre aber mit dem Gesetze der paaren Atomzahlen im Widerspruch). Die Constitution des Thionins ergab sich aus den unten etwas näher zu besprechenden Versuchen, entsprechend den Formeln:

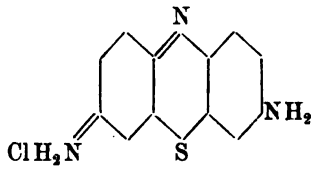
[1]) S. 758 ff.



bezw.



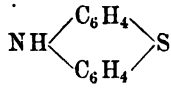
Letztere Formel weiter aufgelöst:



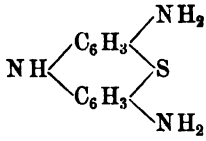
Die Beziehung zum einfachsten Indamin springt ohne Weiteres in die Augen.

Das Methylenblau erwies sich, wie noch näher zu erörtern sein wird, als ein Tetramethylthionin.

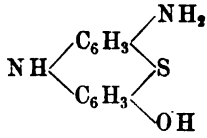
Werden die Amidogruppen des Leukothionins eine nach der anderen durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht das Amidooxy- und das p-Dioxydiphenylamin. Diese Körper sind die Leukobasen neuer Farbstoffe, welche der Thiazonreihe angehören und von Bernthsen mit dem Namen Thionolin bezw. Thionol belegt worden sind. Die Zusammensetzung und die Beziehungen derselben unter einander und mit dem Thionin geht aus den folgenden Formeln hervor:



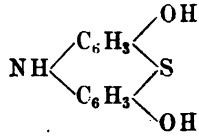
Thiodiphenylamin



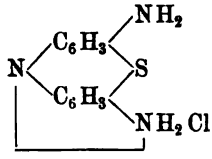
Leukothionin

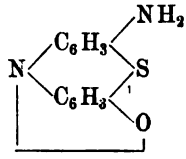


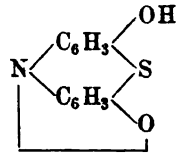
Leukothionolin



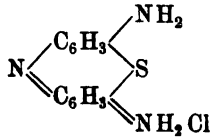
Leukothionol



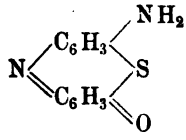




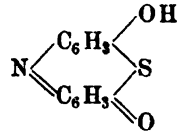
oder:



Thionin



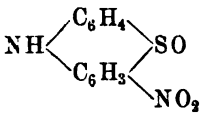
Thionolin

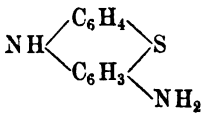


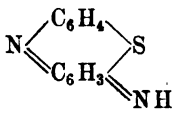
Thionol.

Thiazime.

Thionin, Lauth'sches Violett. Die Constitution dieser typischen Verbindung wurde von Bernthsen dadurch ermittelt, daß es ihm gelang, sie aus dem Thiodiphenylamin selbst darzustellen. Wird dasselbe mit Salpetersäure behandelt, so entstehen, je nach der Concentration der Säure, zwei isomere Dinitro-, oder neben diesen eine Mononitroverbindung. Letztere wurde zwar nicht rein erhalten; sie liefert aber durch Reduction eine Leukobase, welche durch Oxydation mit Eisenchlorid in einen grauvioletten Farbstoff übergeht. Aus der Analogie mit den schärfer charakterisirten und analysirten Dinitroverbindungen ist zu schließen, daß das Mononitroderivat nicht ein Nitrothiodiphenylamin, sondern ein Sulfoxyd ist:

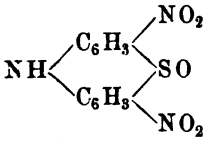

Mononitrodiphenylaminsulfoxyd

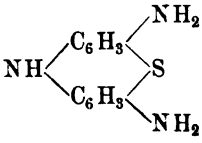

Amidothiodiphenylamin, Leukobase

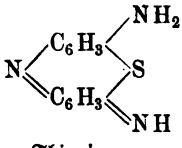

Imidothiodiphenylimid, Farbstoff.

Die Reduction würde sich dann gleichzeitig auf die Nitro- und die Sulfoxylgruppe erstrecken.

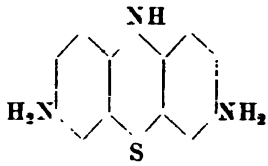
Die beiden isomeren, durch die Präfixe α und β unterschiedenen Dinitroverbindungen besitzen nach den Analysen die Formel $C_{12}H_7N_3SO_5$. Aus der α-Verbindung wurde durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Leukothionin erhalten, und hieraus durch Oxydation mit Eisenchlorid das Thionin selbst. — Ein ausführlicher Vergleich des so gewonnenen Farbstoffs mit dem aus p-Phenylendiamin bereiteten ergab, daß beide in jeder Beziehung mit einander identisch sind. Aus der Ueberführung des Thiodiphenylamins in Thionin folgt aber bestimmt, daß letzteres selbst ein Derivat des Thiodiphenylamins ist. — Die Bildung des Thionins aus dem p-Phenylendiamin beweist ferner, daß die in ihm enthaltenen Amid- und Imidgruppen auf die beiden Benzolkerne seines Moleküls vertheilt sind. Es ergeben sich daher für die in Betracht kommenden Körper die folgenden Formeln:


α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd

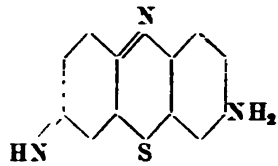

Leukothionin


Thionin.

Ferner beweist die Entstehung des Thionins aus p-Phenylendiamin, daß es die Amid- und Imidgruppe in p-Stellung zum Diphenylaminstickstoff enthalten muß, und so gelangen wir ferner zu den aufgelösten Formeln:

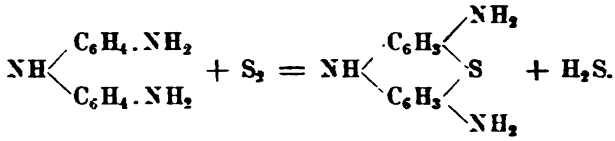


Leukothionin



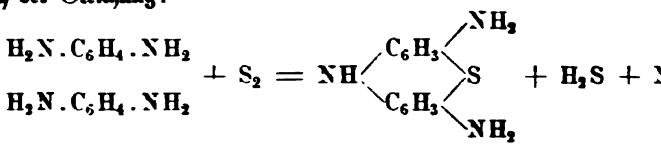
Thionin.

Eine Bestätigung hat diese Auffassung dadurch gefunden, daß es schließlich gelungen ist, in das p-Diamidodiphenylamin direct Schwefel einzuführen. Beim Erhitzen reagiren beide Körper im Sinne der Gleichung:

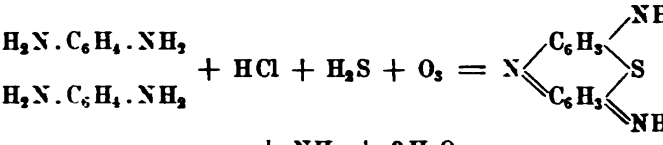


Es entsteht so das Leukothionin, aus welchem durch Oxydation mittelst Eisenchlorid das Thionin selbst mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde. Die Bildung des Leukothionins durch Schwefelung des p-Diamidodiphenylamins ist in vollkommener Analogie mit derjenigen des Thiodiphenylamins aus dem Diphenylamin; sie läßt das Thionin unzweideutig als geschwefeltes Indamin erkennen.

Die Reactionen, welche zur Entdeckung des Thionins geführt haben, finden nun ihre Erklärung in folgender Weise: Wie früher (S. 759) angegeben, hatte Lauth den Farbstoff zuerst durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Schwefel und Oxydation der zunächst gebildeten schwefelhaltigen Basis erhalten. Letztere ist natürlich nichts Anderes, als Leukothionin, entstanden nach der Gleichung:

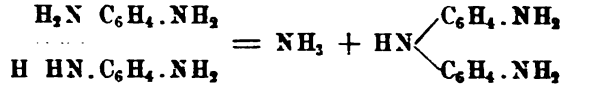


Direct erhält man Thionin durch Behandlung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid. Hierbei wird die vielleicht zunächst entstehende Leukobase gleich zu dem Farbstoffe oxydirt:



$$+ NH_3 + 3H_2O.$$

Man kann annehmen, daß zunächst die beiden Molecüle p-Phenylendiamin unter Abspaltung von Ammoniak zu Leukoindamin zusammentreten:

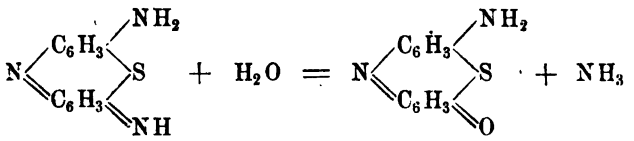


und daß dieses dann weiter in Folge Austausches von Wasserstoff gegen Schwefel und darauf folgender Oxydation in Thionin übergeht.

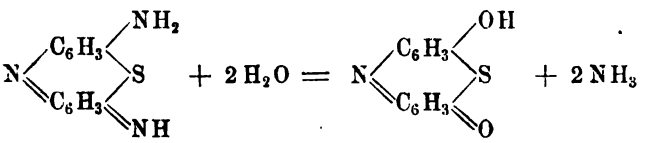
Eine andere, der Nietzki'schen Auffassung von der Indaminbildung entsprechende Anschauung wäre die, daß zuerst durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin Chinondiimid, $HN{=}C_6H_4{=}NH$ entsteht und daß dieses sich mit einem zweiten Molecül p-Phenylendiamin zu Indamin vereinigt, welches dann weiter durch Aufnahme von Schwefel Thionin liefert.

Wie man sich die Reaction zergliedern mag, in jedem Falle ist die Substitution von Schwefel gegen Wasserstoff in wässeriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr merkwürdige Erscheinung, für welche es an Analogien fehlt. Daß der Schwefel, aus Schwefelwasserstoff durch das Eisenchlorid abgeschieden, im stat. nasc. auftritt, führt die Sache dem Verständniß etwas näher; immerhin bleibt sie bemerkenswerth. — Uebrigens bietet die Bildung des Aldehydgrün vielleicht ein, wenn auch nicht vollkommen treffendes Analogon.

Durch zweitägiges Kochen mit Wasser wird das Thionin in Thionolin, durch Erhitzen mit Alkali in Thionol verwandelt:

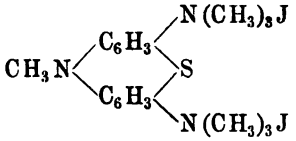


Thionin — Thionolin



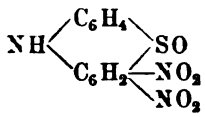
Thionin — Thionol.

Von den Reactionen des Thionins sei ferner noch eine erwähnt, welche für die Erforschung des Methylenblau von Wichtigkeit geworden ist (s. unten). Durch Erhitzen mit Methyljodid wird es in das Jodid einer siebenfach methylirten Ammoniumbase verwandelt. Glatter entsteht dieser Körper aus dem Leukothionin, wenn dasselbe mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110° erhitzt wird. Er hat die Formel:

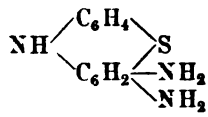


und ist demnach als Dijodmethylat des Pentamethylleukothionins zu bezeichnen. Seine Bildung aus dem Thionin erfolgt offenbar erst nach vorhergehender Reduction des letzteren zu Leukothionin durch Jodwasserstoff, welcher sich im Verlaufe der Operation entwickelt.

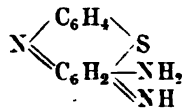
Das oben schon kurz erwähnte β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd läßt sich durch Reduction, genau wie die α-Verbindung, in eine Leukobase überführen, welche durch Oxydation mit Eisenchlorid einen mit dem Lauth'schen Violett isomeren, als i-Thionin bezeichneten Farbstoff liefert. Diese Verbindungen haben vielleicht eine unsymmetrische Constitution:



β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd



Leuko-i-Thionin



i-Thionin.

Methylenblau. Das Methylenblau wurde 1876 durch H. Caro entdeckt und das Verfahren seiner Darstellung der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirt [1]). Die in dem Patente niedergelegte ursprüngliche Darstellungsmethode ist in diesem Werke S. 761 bereits besprochen. Sie nahm ihren Ausgang vom Nitrosodimethylanilin, welches zunächst durch Schwefelwasserstoff zu Dimethyl-p-Phenylendiamin reducirt, und dann weiter durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in den Farbstoff übergeführt wurde. — Diesem ersten Patente sind bald zahlreiche weitere gefolgt, welche — von anderen Seiten genommen — keinerlei wirklichen Fortschritt brachten, vielmehr meist auf Umgehung des der Erfindung gewährten Schutzes abzielten. Erst die Erforschung der chemischen Natur des Methylenblau hat auch den Erfindergeist in wirklich neue und erfolgreiche Bahnen gelenkt.

Die Zusammensetzung der Farbbase war von Koch (l. c.) durch die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$ ausgedrückt worden. Nach den Untersuchungen von Bernthsen enthält der Farbstoff indessen auf die gleiche Zahl der Kohlenstoff- und Schwefelatome nur drei Atome Stickstoff, und das Chlorhydrat besitzt die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$. — Der Farbstoff kommt in Form des Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel; dasselbe hat im reinen Zustande die Zusammensetzung $(C_{16}H_{18}N_3SCl)_2 . ZnCl_2 . H_2O$.

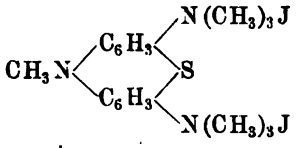
Die freie Farbbase läßt sich am besten durch frisch gefälltes Silberoxyd aus ihren Salzen abscheiden. Sie ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, konnte aber wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht analysirt werden. Nach ihren Eigenschaften scheint sie eine Ammoniumbase zu sein, für welche Bernthsen die Formel $C_{16}H_{18}N_3S.OH$ annimmt. — Bemerkenswerth ist übrigens, daß in dem salzsauren Methylenblau der Chlorgehalt nicht unmittelbar durch Silberlösung bestimmt werden kann, sondern erst nach Zerstörung des Farbstoffs. Nach W. Lenz [2]) wird dies zweckmäßig mittelst Permanganat bewirkt, wobei man so verfahren kann, daß sich auch zugleich der Schwefelgehalt bestimmen läßt.

---

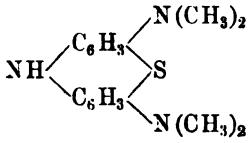
[1]) D. R.-P. Nr. 1886 vom 15. December 1877. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 39.

Durch Reductionsmittel geht das Methylenblau in die Leukobase $C_{16}H_{19}N_3S$ über, welche aus Alkohol in glänzenden, gelblichen, centimeterlangen Nadeln krystallisirt. Sie besitzt einen eigenthümlichen penetranten Geruch nach Hummer. — An der Luft — selbst in verkorkten Flaschen — oxydirt sich das Leukomethylenblau sehr leicht, wobei aber nicht glatt Methylenblau zurückgebildet wird. In Lösung oxydirt es sich mit derselben Energie, wie Indigweiß. In saurer Auflösung ist es beständiger. Versetzt man eine farblose derartige Lösung mit Ammoniak, so tritt sofort Blaufärbung ein; desgleichen entsteht, wenn man einen mit einigen Tropfen dieser Lösung betupften Streifen Fließpapier über eine mit Ammoniak gefüllte Flasche hält, ein blauer Fleck. — Auch die Salze der Leukobase sind sehr zersetzbar. Ein Chlorzinkdoppelsalz ist von R. Möhlau beschrieben worden [1]). Er ertheilte ihm die Formel $C_{16}H_{21}N_3S.2HCl + ZnCl_2$, während es Bernthsen $(C_{16}H_{20}N_3SCl)_2 ZnCl_2$ formulirt.

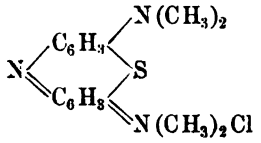
Wird das Leukomethylenblau fünf bis sechs Stunden lang mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110 bis 120° erhitzt, so liefert es ein Jodpermethylat, welches sich als identisch mit dem aus Leukothionin auf dieselbe Weise erhaltenen Pentamethylleukothionindijodmethylat erwies:



Hieraus ergiebt sich unzweifelhaft die Constitution des Methylenblau und seiner Leukobase: sie können nur die vierfach methylirten Derivate des Thionins bezw. des Leukothionins sein:

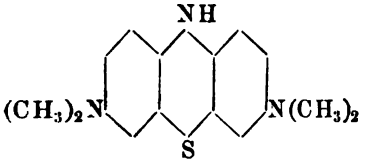


Leukomethylenblau

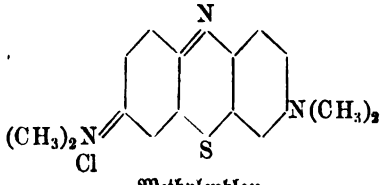


Methylenblau

oder aufgelöst:



Leukomethylenblau

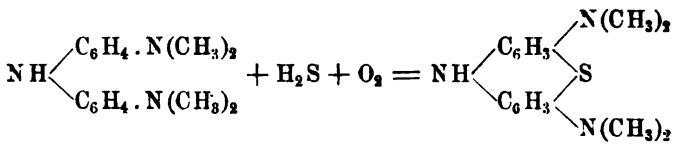


Methylenblau.

Eine Bestätigung des so gewonnenen theoretischen Ergebnisses kann in einer weiteren Bildung des Methylenblau gefunden werden, welche in der Einführung von Schwefel in das Bindschedler'sche Dimethylphenylengrün —

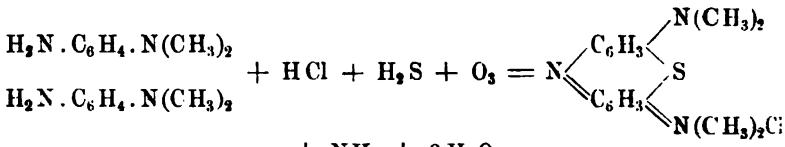
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2728 (1883).

Tetramethylindamin — besteht. Dieser Körper giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in schwach saurer Lösung geringe Mengen von Methylenblau[1]). Dabei findet auch zunächst eine Reduction des Bindschedler'schen Grün zur Leukobase statt, welche dann in Leukomethylenblau und weiter in das Methylenblau selbst verwandelt wird. Die Bildung des Leukomethylenblau kann im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gehen:

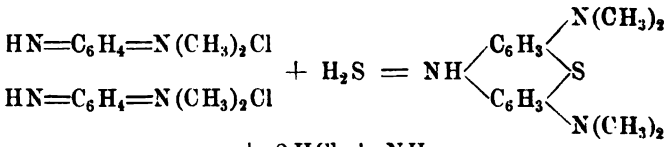


R. Nietzki[2]) hat dem gegenüber die Ansicht vertreten, daß diese Umwandlung keine directe sei, daß vielmehr zunächst das sehr unbeständige Grün durch die Salzsäure unter Bildung von Amidodimethylanilin zersetzt werde, und dieses dann durch die Lauth'sche Reaction in Methylenblau übergehe. Die geringe Ausbeute erschwert die Entscheidung zwischen beiden Anschauungsweisen.

Nachdem die Constitution des Methylenblau festgestellt war, bot auch seine Bildung aus Dimethyl-p-Phenylendiamin, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid der Erklärung keine Schwierigkeiten mehr. Man kann dieselbe ganz entsprechend der Bildung des Thionins durch folgende Gleichung wiedergeben:



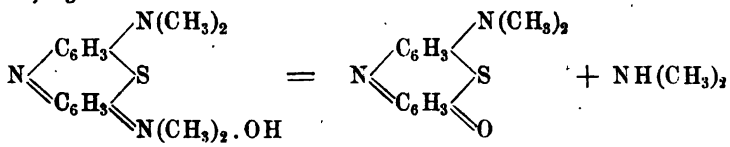
Bernthsen hält es übrigens für möglich, daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf Dimethyl-p-Phenylendiamin zunächst das Wurster'sche rothe Oxydationsproduct dieser Base — Dimethylchinondiimid — gebildet wird (s. oben S. 1458), und daß dieses dann weiter im Sinne der folgenden Gleichung in Leukomethylenblau übergeht:



Gegen die Einwirkung von Alkalien ist das Methylenblau sehr empfindlich. Kocht man es mit einer selbst sehr verdünnten Kalilösung, so wird es vollkommen zersetzt. Neben Leukomethylenblau entsteht dabei ein als

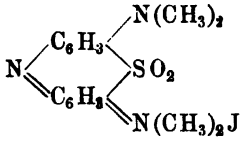
[1]) R. Möhlau, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2728 (1883); E. Erlenmeyer, ibid. 16, 2857 (1883); A. Bernthsen, ibid. 16, 2903 (1883) — [2]) Ibid. 17, 223 (1884).

„Methylenviolett" bezeichnetes Dimethylthionolin und ein „Methylenazur". Bildung und Constitution der ersteren Verbindung entsprechen der Gleichung:



Methylenblaubase — Dimethylthionolin Methylenviolett — Dimethylamin.

Das Methylenazur ist wahrscheinlich ein durch Oxydation gebildetes Sulfon, dessen Jodid Bernthsen formulirt:



Schon zu Beginn seiner Untersuchungen über das Methylenblau hat Bernthsen versucht, die gewonnenen Resultate für die Industrie nutzbar zu machen: Die oben näher erläuterte Reactionskette, welche, vom Diphenylamin ausgehend, dieses in Thiodiphenylamin, weiter in Dinitrodiphenylaminsulfoxyd und schließlich in Thionin überführt, bildet den Gegenstand eines Patentes [1]). Nach demselben soll das so erhaltene Lauth'sche Violett schließlich durch Einführung von Alkoholradicalen in Methylenblau oder ihm ähnliche Farbstoffe übergeführt werden. Wie P. Friedlaender [2]) mittheilt, scheiterte die technische Ausführbarkeit des Verfahrens an seinem letzten Stadium, da bei der Methylirung des Thionins sich nur sehr wenig Methylenblau bildet.

Der erste wirkliche Fortschritt in der Bereitung des Methylenblau wurde durch E. Ulrich herbeigeführt. Er arbeitete ein Verfahren aus, welches in einem den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ertheilten Patente beschrieben ist [3]). Die Erfindung nahm offenbar ihren Ausgang von der Erwägung, daß die Bildung des Methylenblau nach dem ursprünglichen Patente auf Grund der Untersuchungen Bernthsen's mit einem wesentlichen Mangel behaftet ist. Wie aus der Bildungsgleichung

$$2\,H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl + H_2S + O_3 = C_{16}H_{18}N_3SCl + NH_3 + 3\,H_2O$$

hervorgeht, wird von den vier in 2 Mol. Amidodimethylanilin enthaltenen Stickstoffatomen eins in Form von Ammoniak abgespalten. Da nun das Verfahren vom Dimethylanilin ausgeht, in welches zunächst das zweite Stickstoffatom in Gestalt der Nitrosogruppe eingeführt werden muß, so lag es nahe, den Blauproceß dadurch zu vereinfachen, daß man das zweite Molecül Amido-

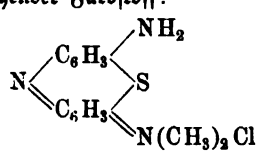
[1]) D. R.-P. Nr. 25150 vom 29. Mai 1883. — [2]) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 254. — [3]) D. R.-P. Nr. 38573 vom 25. December 1885.

dimethylanilin durch Dimethylanilin ersetzte. Die Bildung des Farbstoffs könnte dann im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \quad + C_6H_5.N(CH_3)_2 \end{array} + HCl + H_2S + O_4 = C_{16}H_{18}N_3SCl + 4H_2O$$

verlaufen, und man vermied es, in das zweite Molecül Dimethylanilin ein Stickstoffatom einzuführen, welches später wieder entfernt werden muß.

In der That ließ sich anscheinend der in der obigen Gleichung ausgedrückte Gedanke verwirklichen, freilich in einer nicht unwesentlich abweichenden Form. Man kann nämlich das Methylenblau nicht erhalten, wenn man die Chlorhydrate der beiden Basen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oxydirt. Wohl aber erhält man es — zunächst als Leukobase — wenn man den Schwefel in Form eines Thiosulfats in Reaction treten läßt. Das Patent der Höchster Farbwerke giebt beispielsweise folgende Vorschrift: 12 kg Dimethylanilin werden in 40 Liter Wasser und 65 kg Salzsäure (conc.) gelöst, und es wird in dieser Lösung zunächst durch Zusatz von 7,1 kg Natriumnitrit salzsaures Nitrosodimethylanilin erzeugt; darauf letzteres durch Zink zu salzsaurem Dimethyl-p-Phenylendiamin reducirt. Von dem Zink wird zweckmäßig so viel angewendet, daß freie Salzsäure nicht mehr vorhanden ist. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf ca. 500 Liter verdünnt und dann mit 16 kg salzsaurem Dimethylanilin und 50 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Darauf oxydirt man durch Zusatz einer Lösung von 25 kg Kaliumdichromat, kocht etwa zwei Stunden lang, versetzt mit ca. 53 kg Schwefelsäure und verjagt die schweflige Säure durch weiteres Kochen. — Die in der Lösung vorhandene Leukoverbindung wird dann durch Zusatz von 8 kg neutralem chromsaurem Natron in den Farbstoff übergeführt, und dieser schließlich mit Kochsalz als dunkelblaues Pulver abgeschieden. — Man kann auch zunächst Dimethylphenylengrün erzeugen, dieses mit Zinkstaub in die Leukoverbindung überführen und dann mit unterschwefligsaurem Natron und Dichromat behandeln. — Dem Methylenblau analoge, zum Theil auch unsymmetrisch constituirte Farbstoffe erhält man, wenn die angewandten Amine variirt werden. So entsteht z. B. aus Amidodimethylanilin und Anilin ein offenbar zwischen dem Methylenblau und dem Thionin stehender Farbstoff:



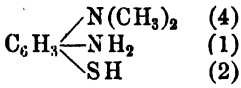
welcher auf der Textilfaser einen röthlichblauen Ton erzeugt. Derselbe wurde übrigens schon 1886 von J. R. Geigy u. Co. in Basel durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf p-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin erhalten und unter dem Namen Gentianin in den Handel gebracht [1]).

[1]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 172.

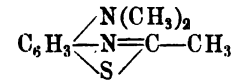
In einem Zusatzpatente[1]) wird für die erste Phase des Processes der Sauerstoff des salzsauren Nitrosodimethylanilins als Oxydationsmittel benutzt und durch Einwirkung desselben auf salzsaures Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat die Reaction eingeleitet, welche dann durch Chromat zu Ende geführt wird. Es wird dadurch zunächst an Reductions- und schließlich an Oxydationsmitteln gespart.

Indessen verläuft die Bildung des Methylenblau nach diesem Verfahren keineswegs so einfach, wie es zunächst den Anschein hat. Es giebt vielmehr sehr interessante Zwischenproducte, welche von Bernthsen eingehend studirt worden sind. Ihre Untersuchung hat die Vorgänge bei dem Thiosulfatverfahren vollkommen klargelegt. Die Ergebnisse dieser wichtigen Arbeiten sind wesentlich in der dritten der oben citirten Abhandlungen[2]) niedergelegt und bilden zugleich den Gegenstand zweier der Badischen Anilin- und Sodafabrik ertheilter Patente[3]).

Durch Reduction des bei der Darstellung des Methylenblau als Nebenproduct auftretenden Methylenroth (s. o.) erhielt Bernthsen das Mercaptan des Amidodimethylanilins:



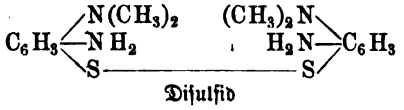
Die o-Stellung der NH_2- und SH-Gruppe in dieser Verbindung wurde direct durch Ueberführung in eine Anhydrobase (mittelst Acetylchlorid)



bewiesen.

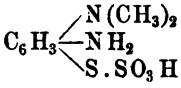
Durch Oxydation in Gegenwart von Schwefelwasserstoff wird das Amidodimethylanilinmercaptan in Methylenroth zurückverwandelt; mit Dimethylanilin tritt es unter dem Einflusse eines Oxydationsmittels zunächst zu einem schwefelhaltigen Indamin und dann weiter zu Methylenblau zusammen.

Läßt man Ammoniak oder fixes Alkali auf das Methylenroth einwirken, so entsteht das Disulfid:



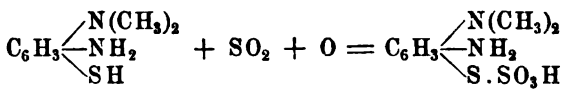
Disulfid

und ein Supersulfid des Amidodimethylanilinmercaptans, $C_{32}H_{40}N_8S_5$. Daneben bildet sich eine schwefelhaltige Amidosäure, welche für die neueren Synthesen des Methylenblau wichtig geworden ist und welche durch die eingehende Untersuchung als „Amidodimethylanilinthiosulfonsäure“:

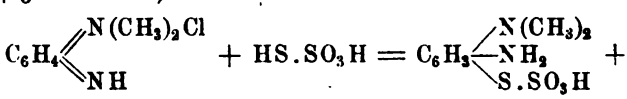


[1]) D. R.-P. Nr. 39757 vom 8. Juni 1886. — [2]) Liebig's Ann. 251, 1 (1889). — [3]) D. R.-P. Nr. 45839 vom 7. Juni 1887; Nr. 47374 vom 21. August 1888.

charakterisirt wurde. Diese Säure kann nun auch aus dem Mercaptan bezw. seinem Di- oder Supersulfid erhalten werden, wenn man dieselben in Gegenwart von schwefliger Säure mit einem Oxydationsmittel behandelt:

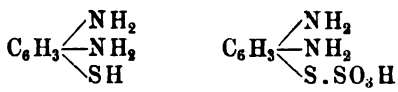


Sie entsteht aber ferner aus dem Dimethyl-p-Phenylendiamin, wenn man das rothe Oxydationsproduct desselben (s. oben S. 1458) mit unterschwefliger Säure behandelt:



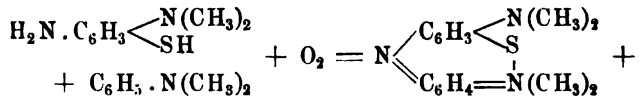
Die Ausführung dieser Reaction ist insofern eine eigenartige, als die unterschweflige Säure als Aluminiumsalz in Anwendung gebracht wird, in welcher Form sie besonders reactionsfähig ist. Die Einzelheiten der Operation sind nach den Angaben Bernthsen's fast unverändert in das Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik übergegangen und sollen am Ende dieses Abschnittes kurz wiedergegeben werden.

Analoge Verbindungen, wie aus dem Dimethyl-p-Phenylendiamin, sind auch aus dem nicht alkylirten Diamin, $p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2$ erhalten worden:

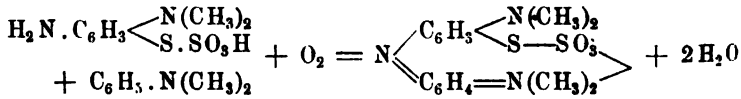


p-Phenylendiamin-mercaptan	p-Phenylendiamin-thiosulfonsäure	Disulfid.

Werden das Mercaptan und die Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins mit salzsaurem Dimethylanilin gemeinsam oxydirt, so treten sie mit diesem zu grünen, schwefelhaltigen Indaminen zusammen, welche als Sulfidgrün bezw. Sulfonsäuregrün bezeichnet worden sind. Bildung und Constitution dieser Körper ergeben sich aus den folgenden Gleichungen:



Sulfidgrün
Tetramethylindaminsulfid.



Sulfonsäuregrün
Tetramethylindaminsulfonat.

Letzteres ist, wie die Formel zeigt, ein intramoleculares Salz.

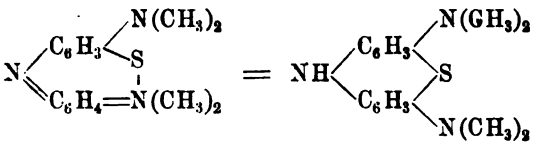
Die Bildung dieser Körper entspricht der des Dimethylphenylengrün durch Oxydation von Dimethyl-p-Phenylendiamin mit Dimethylanilin.

Beide Farbstoffe zeigen durchaus den Charakter der Indamine. Sie werden durch Reduction in die entsprechenden Leukoverbindungen verwandelt; durch starke Säuren werden sie leicht unter Chinonbildung zersetzt.

Besonders merkwürdig ist aber die Leichtigkeit, mit welcher das Sulfid und die Sulfonsäure des Tetramethylindamins in Methylenblau übergehen. Ueberläßt man eine verdünnte wässerige Lösung von salzsaurem Tetramethylindamin-Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so beginnt sie sich schon binnen weniger Stunden zu bläuen, und nach ein- bis zweitägigem Stehen ist die Reaction beendigt. Erwärmt man auf 60 bis 80°, so vollzieht sich die Umwandlung in wenigen Minuten. Neben Methylenblau bildet sich dabei die Leukobase des Sulfidgrün:

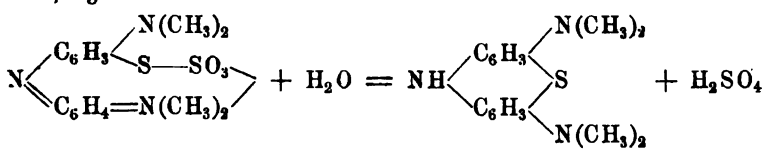
$$\underset{\text{Sulfidgrün}}{2\,C_{16}H_{19}N_3S.HCl} = \underset{\text{Leukosulfidgrün}}{C_{16}H_{21}N_3S} + \underset{\text{Methylenblau.}}{C_{16}H_{18}N_3SCl} + HCl$$

Kocht man dagegen das reine Sulfidgrün ein bis zwei Stunden mit Chlorzink, so verwandelt es sich fast vollständig in das isomere Leukomethylenblau:



Sulfidgrün Leukomethylenblau.

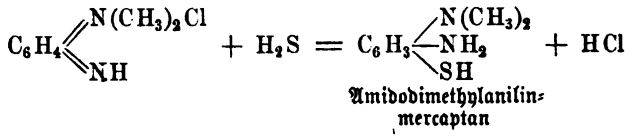
Die entsprechende Umsetzung des Sulfonsäuregrün erfolgt nicht ganz so leicht, wie die des Sulfides, immerhin auch schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung. Es verwandelt sich dabei in Leukomethylenblau im Sinne der Gleichung:



Sulfonsäuregrün Leukomethylenblau.

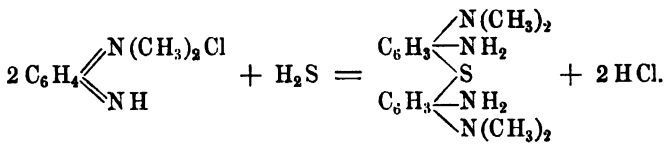
Diese Reactionen zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem bereits früher (S. 757) erwähnten Uebergange von Toluylenblau in Toluylenroth, auf welche weiter unten noch einmal zurückzukommen sein wird.

Bernthsen zog aus den vorstehend mitgetheilten Ergebnissen auch einige Schlüsse auf die Vorgänge bei der Methylenblaubildung nach der Lauth'schen Reaction. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf p-Amidodimethylanilin in saurer Lösung führt zu Methylenblau und Methylenroth. Das erste Durchgangsproduct dieser Reaction ist nach Bernthsen das rothe Oxydationsproduct des Amidodimethylanilins, $HN{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$ (s. o. S. 1458). Auf dieses kann Schwefelwasserstoff in zweifacher Weise reagiren; entweder:

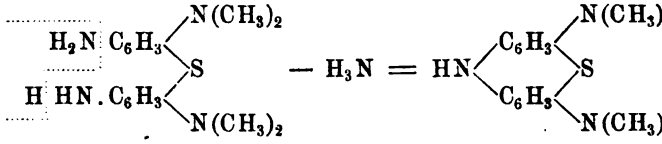


Amidodimethylanilin-mercaptan

oder:



Die letztere Verbindung wäre ein tetramethylirtes Tetraamidophenylsulfid; würde aus derselben Ammoniak abgespalten, was durch die saure Reaction der Lösung begünstigt würde, so wäre die Bildung von Leukomethylenblau vollendet:



Letzteres würde dann weiter durch Eisenchlorid in den Farbstoff übergehen. — Bernthsen hält es für wahrscheinlich, daß beide Reactionen neben einander verlaufen.

Das nach der ersten Gleichung entstehende Mercaptan kann in mehrfacher Weise weiter reagiren:

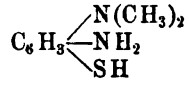
a) Ein Theil kann sich durch das Oxydationsmittel mit noch in der Lösung vorhandenem Dimethylanilin zu löslichem Sulfidgrün vereinigen, welches dann weiter in Blau übergeht.

b) Ein anderer Theil kann in gleicher Weise mit Amidodimethylanilin reagiren, wobei Ammoniak austreten muß.

c) Ein kleiner Theil endlich entgeht diesen Reactionen und wird mit einem neuen Schwefelwasserstoffmolecül unter Oxydation zu Methylenroth verbunden, welches als stabiles Endproduct neben dem Blau in Erscheinung tritt.

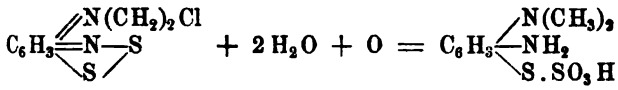
Die Natur des Methylenroth ist nun ebenfalls durch Bernthsen aufgeklärt worden. Er setzte zunächst an die Stelle der älteren die einfachere empirische Formel $C_8H_9N_2S_2Cl$, und machte es sehr wahrscheinlich, daß die Constitution dem Schema

entspricht. Dasselbe trägt zunächst dem Umstande Rechnung, daß das Methylenroth sehr leicht durch Reduction in das Mercaptan:

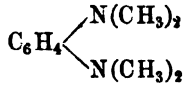


übergeht und aus diesem durch Oxydation in Gegenwart von Schwefelwasserstoff wieder regenerirt wird.

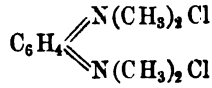
Die Bildung der Thiosulfonsäure des Dimethylanilins aus dem Methylenroth entspricht dann der folgenden Gleichung:



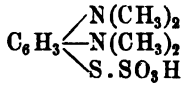
Wie aus dem Dimethyl-p-Phenylendiamin, so konnte auch aus dem viersach methylirten Diamin ein Mercaptan und eine Thiosulfonsäure erhalten werden. Durch Oxydation giebt dasselbe den Wurster'schen blauvioletten Farbstoff (s. S. 1458), welcher durch Einwirkung der unterschwefligen Säure die Thiosulfonsäure liefert; diese geht durch Reduction in das Mercaptan über:



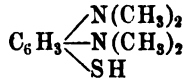
Tetramethyl-p-Phenylendiamin



Blauer Farbstoff



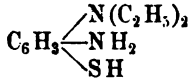
Thiosulfonsäure



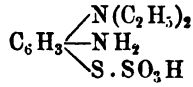
Mercaptan.

Farbstoffe vom Typus des Indamins oder des Methylenblau lassen sich daraus natürlich nicht darstellen.

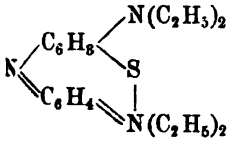
Schließlich wurde noch eine beträchtliche Zahl analoger resp. homologer, theils symmetrisch, theils unsymmetrisch constituirter Verbindungen dargestellt. Es wird genügen, von einigen derselben als Beispiele die Formeln anzugeben:



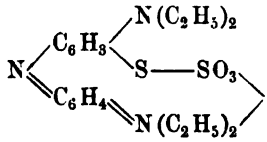
p-Amidodiäthylanilinmercaptan



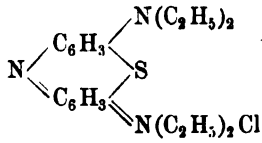
p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure



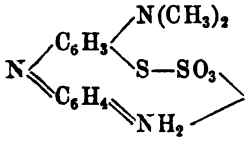
Aethylsulfidgrün

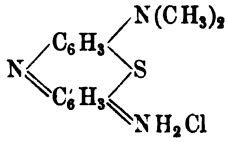


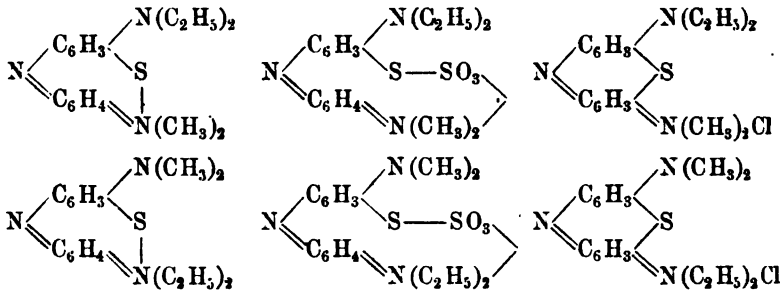
Aethylthiosulfonsäuregrün



Aethylenblau

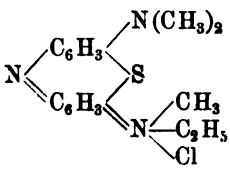




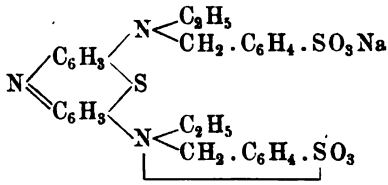


Die nach diesen Formeln isomeren Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften nicht zu unterscheiden. Bernthsen hält sie für identisch (bezw. tautomer).

Ein hierher gehöriger Farbstoff ist das „Thioninblau" der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., welches durch Oxydation der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure mit Aethylmethylanilin erhalten wird; ferner Thiocarmin (L. Cassella u. Co.), eine Disulfosäure des Diäthyldibenzylthionins:



Thioninblau



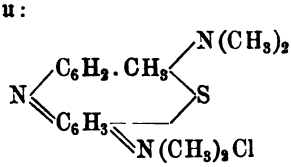
Thiocarmin [1]).

Ersteres ist ein basischer Baumwollfarbstoff, letzteres färbt Wolle sehr rein grünlichblau.

Im Benzolkern alkylirte Homologe des Methylenblau sind in den verschiedenen Patentschriften mehrfach erwähnt. Neuerdings hat Bernthsen [2]) die Homologen des Dimethyl-p-Phenylendiamins auf ihre Fähigkeit zur Bildung von dem Methylenblau entsprechenden Farbstoffen geprüft und — entgegen anderseitigen Angaben — gefunden, daß die Verbindungen

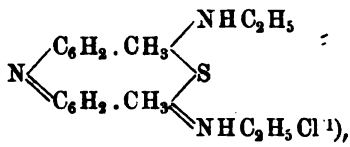
$$C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}(CH_3)_2,\quad C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}(CH_3)_2 \text{ und}$$
$$C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}(C_2H_5)_2,$$

wie das Dimethyl-p-Phenylendiamin in Thiosulfonsäuren und weiter in Thiazime übergeführt werden können. Das aus der ersteren Base zu erhaltende Homomethylenblau:



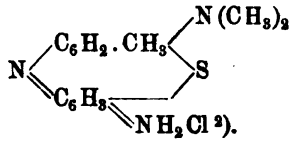
[1]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 174. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 3128, 3336 (1892).

ist nebst den Zwischenproducten seiner Bildung in der citirten Abhandlung näher beschrieben. Es gleicht durchaus dem Methylenblau. — Zu erwähnen ist hier auch das Neumethylenblau und das Metaphenylenblau von L. Cassella u. Co. Ersteres wird aus Nitrosoäthyltoluidin erzeugt, und besitzt die Formel



[1]),

letzteres aus Nitrosodimethylanilin und Diorthotolyl-m-Phenylendiamin. Ferner das Toluidinblau aus o-Toluidin und Sulfonsäuregrün:



[2]).

Der auf den Gegenstand bezüglichen Patentliteratur sei hier noch das Folgende entnommen:

In dem bereits citirten Patente Nr. 45 839 der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist näher entwickelt, daß die Thiosulfonsäure des p-Amidodimethylanilins sich aus dem unbeständigen rothen Oxydationsproducte des Amidodimethylanilins [$HN{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$] durch Einwirkung der unterschwefligen Säure bildet. Die zur Bildung dieses rothen Oxydationsproductes erforderliche Sauerstoffmenge — 1 Atom — darf zunächst nicht überschritten werden, weil sich sonst violette oder blaue, zur Darstellung der Thiosulfonsäure untaugliche Farbstoffe bilden. Man muß ferner die Gegenwart oder das Auftreten von freier Schwefel- oder Salzsäure bei der Oxydation vermeiden, da diese sehr schnell zersetzend wirken. — Die kurze Existenzdauer der unterschwefligen Säure erschwert die Anwendung derselben in völlig freiem Zustande. Man erhält aber sehr befriedigende Resultate, wenn man sie in Form ihrer stark sauer reagirenden und dennoch beständigen Thonerde- oder Chromoxydverbindungen auf das rothe Oxydationsproduct einwirken läßt. — Beispielsweise verfährt man wie folgt:

„In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 kg neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat (Berichte XVI, S. 2235) in 100 Liter Wasser läßt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von 5,5 kg Kaliumdichromat in 60 Liter Wasser und 18 Liter Essigsäure von 50 Proc. unter fortwährendem Umrühren möglichst schnell in feinem Strahle einfließen. Die Bildung des Oxydationsproductes tritt momentan ein, und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner bronzeglänzender Krystallnädelchen ab. Am Schluß der Opera-

[1]) Mittheil. des technolog. Gewerbemuseums in Wien 1892, S. 266; vergl. auch G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 174. — [2]) Ebend.

tion ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in vielem Wasser mit rein rother Farbe lösen muß.

„Man setzt dann sofort eine aus 22 kg Natriumhyposulfit, 27 kg krystallisirtem Thonerdesulfat und 70 Liter Wasser frisch bereitete Lösung von unterschwefligsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10 bis 20° C geht der Krystallbrei allmählich in Lösung, und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Sulfonsäure in glänzenden schweren Kryställchen ab, deren Menge sich bei mehrstündigem Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter, verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure.

„Schließlich kann man die Operation auch in der Weise ausführen, daß man die vorgeschriebene Menge der Kaliumdichromatlösung in die zuvor gemischten, stark sauer reagirenden Lösungen des p-Amidodimethylanilinsalzes und des Thonerde- bezw. Chromoxydhyposulfits schnell einlaufen läßt.

„Bei Anwendung des genannten Oxydationsmittels, welches an sich langsam auf Hyposulfite einwirkt, eilt dann die Bildung des rothen Oxydationsproductes der Oxydation der unterschwefligen Säure voran.

„Die in der angegebenen Weise erhaltene p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure krystallisirt in farblosen, meist schwach grünlich oder bläulich gefärbten, harten, glänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser und sehr leicht in verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien lösen. Mineralsäuren erhöhen die Löslichkeit der Säure in Wasser.

„Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen, sehr verdünnten Lösung eine prächtig purpurrothe, gegen Salzsäure unbeständige Färbung."

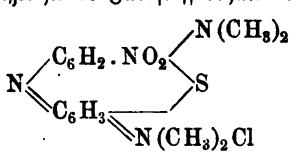
Die Thiosulfonsäure wird nun nach der Patentbeschreibung zunächst entweder durch Einwirkung eines Alkalis in das Bisulfid, oder durch Reduction in das Mercaptan des p-Amidodimethylanilins übergeführt. Letzteres wird in Form seines nahezu unlöslichen Zinksalzes isolirt. — Durch Oxydation mit der neutralen Lösung eines Dimethylanilinsalzes in molecularem Verhältniß wird das Bisulfid oder das Mercaptan in einen wasserlöslichen grünen Farbstoff (Tetramethylindaminsulfid) übergeführt; als Oxydationsmittel dient ein lösliches Chromat. — Die Ueberführung des grünen Indamins in Methylenblau wird dann dadurch herbeigeführt, daß man seine wässerige Lösung kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, oder bei gewöhnlicher Temperatur bis zum vollendeten Farbenumschlag stehen läßt, und dann durch Kochsalz oder Chlorzink ausfällt.

Schließlich enthält das Patent noch eine Vorschrift, um das bei der Lauth'schen Reaction als Nebenproduct auftretende Methylenroth in Methylenblau umzuwandeln. Zu dem Zwecke wird durch Reductionsmittel (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) das Methylenroth in saurer Lösung in das Mercaptan verwandelt, dieses als Zinksalz abgeschieden und dann nach der früheren Vorschrift auf Methylenblau verarbeitet.

Einige Abänderungen des Verfahrens sind in zwei Patenten der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. enthalten[1]).

Das Methylenblau hat, außer zum Färben und Bedrucken der Textilfasern, auch eine gewisse Anwendung in den biologischen Wissenschaften bezw. der Medicin gefunden[2]). Vor Allem ist es ein vorzügliches Mittel zum Färben der Bacillen; diejenigen der Tuberculose, des Rotzes und der Cholera wurden zuerst mit Hülfe des Methylenblau aufgefunden. — In den Parenchymen des Körpers wird es in die Leukobase verwandelt, woraus sich von Neuem die eminente Reductionsfähigkeit gewisser Parenchyme, z. B. der Nieren, ergiebt. — Ferner hat Ehrlich gefunden, daß die peripheren Endigungen der sensiblen Nerven sich bei höheren Thieren durch Injection von Methylenblaulösungen intensiv färben, so daß es auf diesem Wege möglich ist, die letzten Verzweigungen der Fasersysteme so zu sagen in noch lebendem Zustande zu untersuchen. — In der eigentlichen Medicin wurde das Methylenblau — welches für den inneren Gebrauch als reines, zinkfreies Chlorhydrat geliefert wird — gegen maligne Malaria in Vorschlag gebracht. Es soll aber nicht besser wirken als Chinin, während das Auftreten dyspeptischer Beschwerden, die sich bis zum Erbrechen steigern können, und die farbigen Entleerungen einer ausgedehnten Anwendung im Wege stehen[3]).

Durch Nitriren von Methylenblau mittelst salpetriger Säure wird ein als Methylengrün bezeichneter Farbstoff erhalten:



Derselbe färbt tannirte Baumwolle licht- und waschechter als Methylenblau, und ist auch für den Druck geeignet[4]).

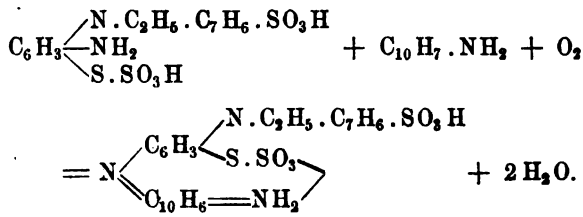
Im Anschluß an das Methylenblau sind hier noch einige Farbstoffe der Thiazimreihe zu erwähnen, welche in neueren Patenten beschrieben worden sind.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[5]) patentirten die Darstellung „naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe". Nach ihrer Angabe lassen sich aus

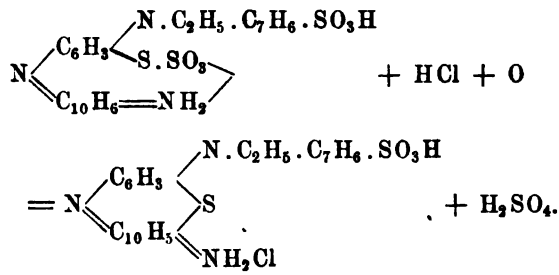
---

[1]) D. R.-P. Nr. 46805 vom 7. Februar 1888; Nr. 47345 vom 22. September 1888. — [2]) Siehe Bernthsen, Liebig's Ann. 251, 164. — [3]) Handelsbericht von Gehe u. Co., April 1893, S. 46. — [4]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 38979 vom 4. Juli 1886; G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 174. — [5]) D. R.-P. Nr. 68141 vom 8. October 1890.

den Substitutionsproducten des 1,4-Naphtylendiamins dem Methylenblau analoge Farbstoffe nicht gewinnen. Ihre Darstellung gelingt aber, indem man Sulfobenzyläthyl-p-Phenylendiaminthiosulfonsäure mit Naphtylamin, Naphtol und deren Carbonsäuren zusammen oxydirt. Die Reaction dürfte also beispielsweise in folgendem Sinne verlaufen:



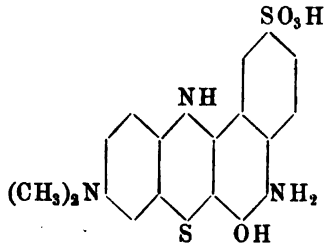
Die so zunächst entstehenden Indaminsulfonsäuren gehen dann weiter durch Erhitzen mit Chlorzinklauge in die Thioninfarbstoffe über:



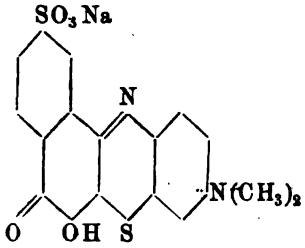
Die resultirenden Farbstoffe lassen sich in neue Sulfosäuren überführen, welche auf Wolle röthlichblaue bis blaue Töne erzeugen. Besonders hervorgehoben wird der mittelst α-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{C}OOH$, erhaltene Farbstoff, welcher chromgebeizte Wolle blau färbt; auch der mit α-Naphtol erzielte Körper bildet auffallender Weise einen Chromlack.

Zur Gruppe des Methylenblau gehört ferner das sogenannte Brillantalizarinblau G der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]). Es entsteht nach H. Erdmann aus der durch Oxydation von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Gegenwart von Aluminiumthiosulfat erhaltenen Thiosulfonsäure durch Combination mit 1-Amido-2-Naphtol-6-Sulfosäure (Eikonogen). Die Leukoverbindung des Brillantalizarinblau dürfte hiernach der Formel

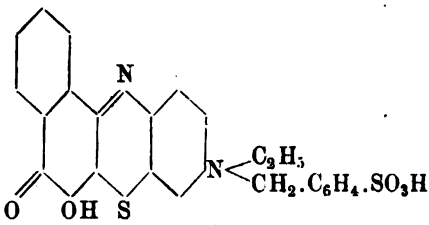
[1]) Chem. Industrie 17, 334; G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 174; Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 83046 vom 22. November 1892; Nr. 84232 vom 1. Januar 1893; Nr. 84233 vom 28. Februar 1893; Nr. 84849 vom 19. Februar 1893; Nr. 86717 vom 29. Juni 1893; Nr. 87899 vom 2. April 1893; Nr. 87900 vom 15. März 1893.



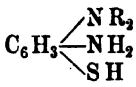
entsprechen. — Der Farbstoff fixirt sich — in Folge der orthogestellten OH- und NH_2-Gruppe — auf chromirter Wolle und kann auch im Baumwolldruck verwendet werden. — G. Schultz führt dagegen in seinen Tabellen ein „Brillantalizarinblau G" und einen gleichnamigen Farbstoff mit der Marke R an, und formulirt dieselben:



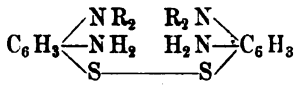
bezw.



Die oben besprochenen Mercaptane und Disulfide:



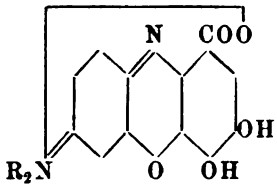
und



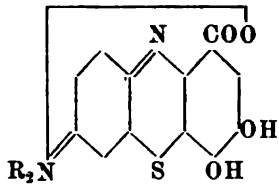
benutzte R. Nietzki[1]) zur Darstellung beizenziehender Thioninfarbstoffe, und zwar durch gemeinsame Oxydation mit Gallussäure und analogen Körpern, wie Tannin und Gallaminsäure. Die aus den letzteren beiden Verbindungen entstehenden Farbstoffe scheinen mit den aus Gallussäure erhaltenen identisch zu sein; es ist daher anzunehmen, daß jene Körper im Laufe der Reaction zunächst in Gallussäure übergehen. — Die neuen Farbstoffe lassen sich übrigens auch nach einer dem älteren Methylenblauverfahren analogen Methode darstellen. Sie besitzen zugleich schwach basischen und schwach sauren Charakter, und bilden sowohl mit Mineralsäuren als mit Alkalien leicht lösliche Salze. Essigsäure scheidet aus den letzteren, Natriumacetat aus ersteren den freien Farbstoff in bronzeglänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen ab. — Die Farbstoffe erzeugen auf Chrom- und Aluminiumbeize violette bis blaue Färbungen. Die Chromlacke sind durch große Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Walke und Licht ausgezeichnet. — Was die Constitution dieser Körper betrifft, so sind sie wohl als die schwefelhaltigen Analogen des Gallocyanins zu betrachten:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73556 vom 8. Febr. 1893; Nr. 76923 vom 2. Nov. 1893.



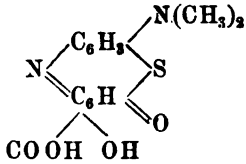
Gallocyanin



Neuer Farbstoff.

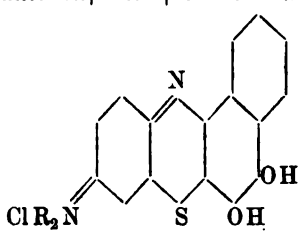
Hierfür spricht sowohl die Bildungsweise, wie die Eigenschaften und das chemische Verhalten.

Uebrigens wird der Körper von Nietzki als Thiazon



formulirt und mit dem Namen Gallothionin belegt [1]).

Blaue beizenfärbende Thiazinfarbstoffe erhielten ferner aus β-Naphtochinon oder dessen Sulfosäuren und ähnlichen Verbindungen einerseits die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. [2]), andererseits die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [3]). Nach dem Patente der erstgenannten Firma behandelt man 1,2-Naphtochinon-4-Sulfosäure in wässeriger Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat und Essigsäure mit der äquivalenten Menge von Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine. Es tritt Farbstoffbildung ein unter Abspaltung der Sulfogruppe, indem offenbar der Stickstoff der Nitrosogruppe in den Naphtalinkern eingreift und Schließung eines Thiazinringes stattfindet. Jedenfalls werden zugleich die Chinonsauerstoffatome durch den Ueberschuß des Thiosulfates zu Hydroxylgruppen reducirt, deren Orthostellung die Beizenfärbung bedingt. Die muthmaßliche Constitution dieser Körper wäre dann beispielsweise



Die Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin sind wasserunlöslich und werden deshalb zweckmäßig nachträglich sulfirt; wendet man jedoch Nitrosoaldylbenzyl-

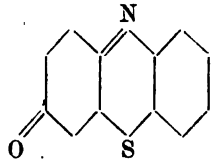
[1]) Chemie der organ. Farbstoffe, 2. Auflage, Berlin 1894. — [2]) D. R.-P. Nr. 83046 vom 22. November 1892; Nr. 84232 vom 1. Januar 1893; Nr. 84233 vom 28. Februar 1893; Nr. 84849 vom 19. Februar 1893. — [3]) D. R.-P. Nr. 83269 vom 21. November 1893; Nr. 83967 vom 26. April 1894; Nr. 83970 vom 29. August 1894.

anilinsulfosäure, $C_6H_4.NO.NR.CH_2.C_6H_4.SO_3H$ und ähnliche Verbindungen an, so werden wasserlösliche direct verwendbare Producte erhalten. Die mit Fluorchrom auf Wolle erzielten Färbungen sind lebhaft und rein blau, ihre Echtheit gegen Licht und Wolle wird der der Alizarinfarbstoffe gleich gestellt; auch in der Baumwoll- und Wolldruckerei sind sie verwendbar. — Das Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin deckt sich zum Theil mit dem eben besprochenen und führt offenbar zu identischen Producten; es wurde aber durch die Anwendung einer Oxy-β-Naphtochinonsulfosäure erweitert, wodurch Farbstoffe entstehen, welche wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe mehr enthalten; sie sind etwas grünstichiger als die besprochenen.

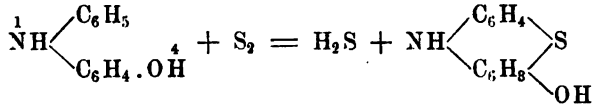
Thiazone.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Thionins, das Thionol und Thionolin, sind in dem vorstehenden Abschnitte mehrfach erwähnt worden. Sie sind von hervorragendem wissenschaftlichen Interesse, aber eine technische Bedeutung haben sie nicht, und sie sollen hier nur kurz charakterisirt werden. Die aus den Formeln sich ergebenden Beziehungen dieser Verbindungen zu den übrigen Thiodiphenylaminderivaten ist aus der S. 1490 gegebenen Tabelle ersichtlich.

Als Muttersubstanz der Thiazone im engeren Sinne ist das von A. Bernthsen[1]) entdeckte Oxythiodiphenylimid:

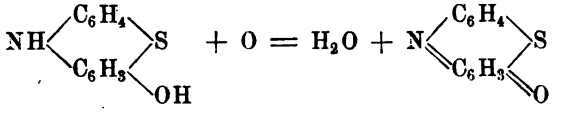


zu betrachten. Zu seiner Darstellung ging er vom p-Oxydiphenylamin aus, welches beim Schmelzen mit Schwefel unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zunächst in Oxythiodiphenylamin übergeht:



p-Oxydiphenylamin Oxythiodiphenylamin.

Letzterer Körper wird durch Eisenchlorid zu Oxythiodiphenylim oxydirt:

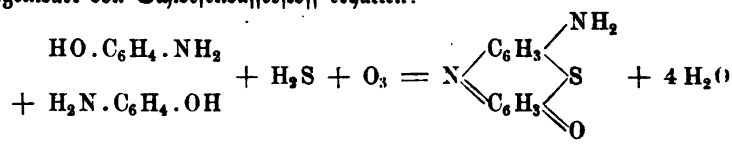


Oxythiodiphenylamin Oxythiodiphenylimid.

[1]) Liebig's Ann. 230, 182 (1885).

Das Oxythiodiphenylamin ist eine farblose, mit phenolartigen Eigenschaften begabte Verbindung; das Imid dagegen eine braune, in Alkalien unlösliche Substanz. Beide stehen zu einander in ähnlicher Beziehung, wie Indigblau und Indigweiß: Das rothbraune Oxythiodiphenylimid wird durch Reductionsmittel in die Leukoverbindung verwandelt, und diese bildet mit Alkali eine küpenartige Lösung, welche an der Luft den Farbstoff in braunen Flocken wieder abscheidet. Dieser Körper kann auch zum Färben der Faserstoffe dienen.

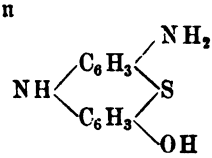
Thionolin, Amidooxythiodiphenylimid[1]). Es entsteht, wie oben schon angegeben, wenn Thionin längere Zeit mit Wasser gekocht wird (s. oben S. 1493). — Ferner wurde es durch Oxydation von p-Amidophenol in Gegenwart von Schwefelwasserstoff erhalten:



2 Mol. p-Amidophenol Thionolin.

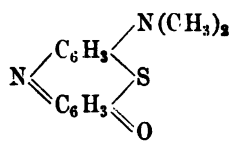
Es schießt aus Alkohol in schmalen Blättchen oder flachen Nadeln an, welche in durchscheinendem Lichte gelbbraun erscheinen, in auffallendem aber intensiven grünen Metallglanz besitzen. In Alkohol löst es sich mit purpurrother Farbe und braunrother Fluorescenz. Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat krystallisiren in dunklen Nadeln und lösen sich in Wasser mit violettpurpurner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thionolin mit prächtig blauer Farbe.

Das Leukothionolin



ist, wie aus der Formel hervorgeht, zugleich Basis und Phenol; es ist daher sowohl in Säuren als in Alkalien löslich. Die alkalische Leukothioninlösung ist eine energische Küpe, aus welcher durch die Einwirkung der Luft die alkaliunlösliche Farbbase ausgeschieden wird.

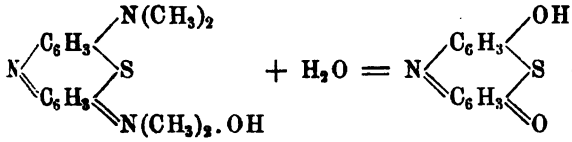
Das Methylenviolett (s. oben S. 1497) ist ein zweifach methylirtes Thionolin:



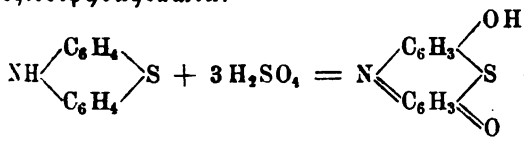
Thionol, Dioxythiodiphenylimid[2]). Daß diese Verbindung durch Einwirkung von Alkali aus dem Thionin entsteht, ist bereits oben S. 1493 angeführt und formulirt worden. Auch aus dem Methylenblau werden bei tagelangem

[1]) Bernthsen, Liebig's Ann. 230, 201 (1885). — [2]) Ibid. 230, 187 (1885).

Kochen mit Alkali kleine Mengen von Thionol erhalten. Im ersteren Falle erfolgt die Umsetzung unter Abspaltung von Ammoniak, im zweiten von Dimethylamin:



Thionol wird ferner gebildet durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thiodiphenylamin:

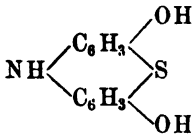


Am besten verwendet man eine mit $^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser verdünnte Säure und erwärmt auf 150 bis 160°.

Das Thionol wird aus seinen Salzen als braunrother Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen beim Reiben grünen Metallglanz annimmt. Aus Eisessig kann es krystallisirt erhalten werden; die Eisessiglösung besitzt gelb- bis blutrothe, die alkoholische purpurrothe Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thionin mit prächtig blauer Farbe. In Kali, Natron, Ammoniak, deren kohlensauren Salzen, heißem, essigsaurem Natron löst es sich mit prächtig violetter Farbe und braunrother Fluorescenz. Durch Baryumcarbonat wird es in ein krystallisirbares Baryumsalz, $C_{12}H_7NSO_2.BaO$ übergeführt; das Silbersalz hat die Formel $C_{12}H_7NSO_2.Ag_2O$. — Auch mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen, z. B. dem Sulfat $(C_{12}H_7NSO_2)_2H_2SO_4$.

In kohlensaurem Alkali gelöst, färbt das Thionol Seide und gebeizte Baumwolle violett; die Färbung wird indeß an der Luft bald röthlich.

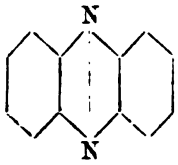
Reductionsmittel verwandeln das Thionol in Leukothionol oder Dioxythiodiphenylamin:



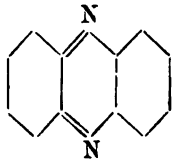
welches durch Oxydation sehr leicht den Farbstoff regenerirt.

Derivate des Phenazins.

Wie schon oben bemerkt, leiten sich vom Phenazin



oder

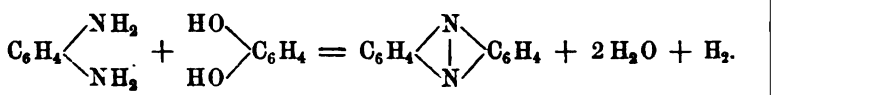


die Eurhodine, Safranine (einschließlich der Mauveïne) und Induline ab. Sie alle enthalten den aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Azinring, welcher für sie ebenso charakteristisch ist, wie der Oxazin- und Thiazinring für die beiden zuletzt besprochenen Farbstoffgruppen. Die färbenden Derivate des Phenazins können deshalb auch als Azinfarbstoffe bezeichnet werden. Doch theilt sich die ganze Gruppe ihrer chemischen Natur nach in die drei durch die obigen Namen bezeichneten Unterabtheilungen.

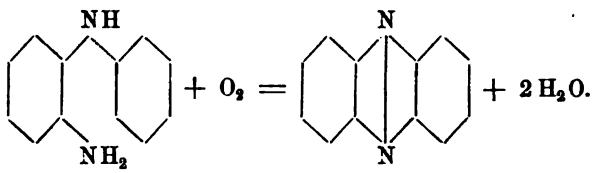
Das Phenazin ist, wie ein Blick auf die obigen Formeln lehrt, gleich dem Oxy- und Thiodiphenylamin, ein Derivat des Diphenylamins; man möchte ihm den Namen „Azodiphenylamin" geben, wenn er nicht eine andere Bedeutung hätte. Auch die Eurhodine, Safranine und Induline erscheinen demnach als Abkömmlinge des Diphenylamins.

Den Azinring enthalten übrigens auch noch die kürzlich entdeckten Chinoxalinfarbstoffe. Sie leiten sich aber nicht vom Phenazin bezw. Diphenylamin ab und sind deshalb in einem besonderen Abschnitte zu besprechen.

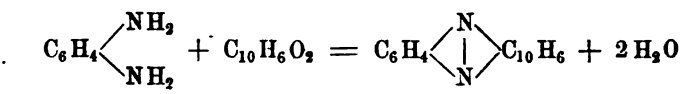
Das Phenazin, anfänglich Azophenylen genannt, wurde zuerst durch Destillation von Azobenzoësäuresalzen erhalten[1]) und entsteht ferner beim Leiten von Anilindämpfen über glühendes Bleioxyd[2]); glatter durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Brenzcatechin[3]):



Eine weitere Synthese des Phenazins bewerkstelligten O. Fischer und O. Heiler[4]) durch Destilliren von o-Amidodiphenylamin mit Bleioxyd:



Man kennt jetzt eine Reihe analog constituirter Azine, welche sich theils vom Benzol, theils vom Naphtalin ableiten, und welche zum Theil mit den hier zu besprechenden Farbstoffen in Beziehung stehen. Manche von ihnen lassen sich durch Condensation von o-Diaminen mit o-Diketonen bereiten[5]):

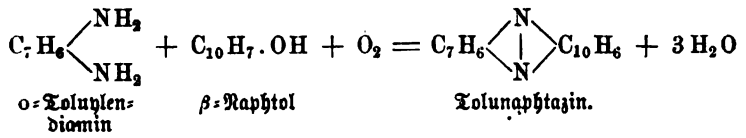


o-Phenylendiamin β-Naphtochinon Naphtophenazin.

---

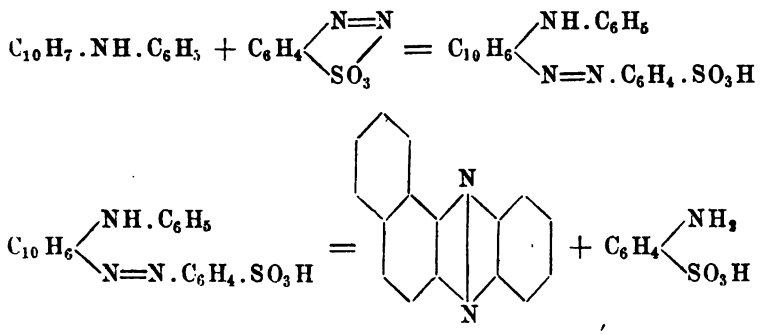
[1]) A. Claus, Liebig's Ann. 168, 1 (1873). — [2]) Schichuzki, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 6, 248 (1874). — [3]) V. Merz und C. Nis, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 19, 725, 2206 (1886). — [4]) Ibid. 26, 383 (1893). — [5]) O. Hinsberg, Liebig's Ann. 237, 329 (1886).

Ferner durch gemeinsame Oxydation eines o-Diamins mit einem Phenol, dessen p-Stellung besetzt ist[1]), z. B.:



o-Toluylendiamin β-Naphtol Tolunaphtazin.

Wird Phenyl-β-Naphtylamin mit p-Diazobenzolsulfosäure combinirt, so entsteht ein Azokörper, welcher durch Kochen mit verdünnten Säuren in Sulfanilsäure und Naphtophenazin gespalten wird[2]):



Diese Bildungsweise, welche zugleich eine bequeme Darstellungsmethode ist, beruht offenbar gleichfalls auf dem Umstande, daß im Naphtalinkerne des Phenyl-β-Naphtylamins die p-Stellung gegenüber dem Stickstoff besetzt ist, was den Eintritt einer o-Condensation zur Folge hat.

Eurhodine.

Diese, von O. N. Witt entdeckten Verbindungen sind amidirte Azine. Das Phenazin und seine Homologen bezw. Analogen sind wenig gefärbte Körper; durch den Eintritt einer Amidogruppe werden sie zu rothen, immerhin noch schwachen Farbstoffen, während bei den zweifach amidirten Phenazinen der Farbstoffcharakter so weit entwickelt ist, daß eine technische Verwendung ermöglicht wird.

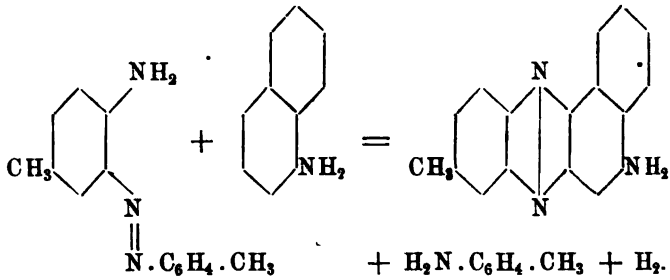
Das am längsten bekannte Eurhodin ist das schon auf S. 757 erwähnte Toluylenroth. Doch ist seine Constitution und der Mechanismus seiner Bildung erst verhältnißmäßig spät erkannt worden.

Die einfach amidirten Phenazine entstehen durch verschiedene Reactionen:

---

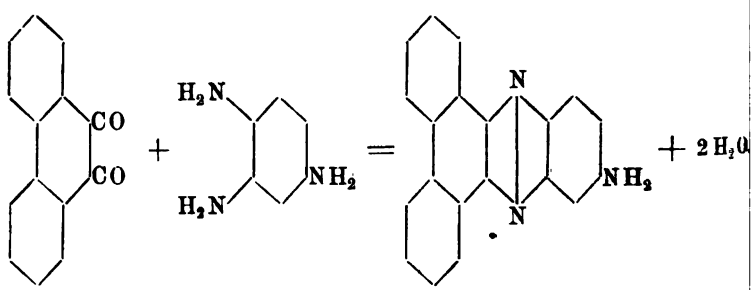
[1]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 575 (1887). — [2]) Derselbe, ibid. 20, 571 (1887).

1. **Einwirkung von o-Amidoazokörpern auf Monamine.** So erhielt O. N. Witt[1]) durch Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit salzsaurem α-Naphtylamin ein einfach amidirtes Tolunaphtazin. Die Reaction erfolgt unter Abspaltung von p-Toluidin im Sinne der Gleichung:



Zweckmäßig fügt man eine gewisse Menge freies Naphtylamin hinzu und steigert die Temperatur nicht über 140°. Das o-Amidoazotoluol löst sich zuerst in dem geschmolzenen Naphtylamin mit grüner Farbe auf, welche im Verlaufe der Reaction in Gelbroth umschlägt.

2. **Condensation von o-Diketonen mit aromatischen Triaminen,** welche zwei primäre Amidgruppen in der o-Stellung enthalten[2]):



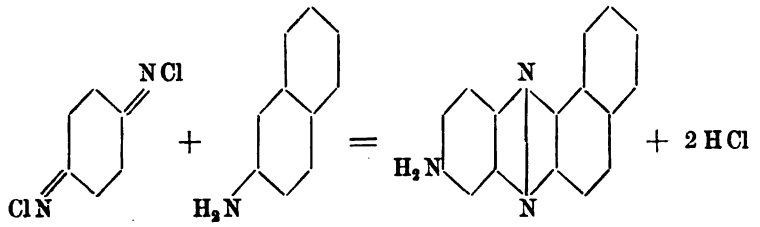
Phenanthrenchinon — 1,2,4-Triamidobenzol — Eurhodin.

Das zu dieser Reaction erforderliche Triamin kann durch reducirende Spaltung des Chrysoidins, $C_6H_5.N=N.C_6H_3(NH_2)_2$ erhalten werden. Es genügt, eine Auflösung des Farbstoffs in Eisessig mit Zinkstaub zu kochen und die entfärbte heiße Lösung mit einer gleichfalls heißen eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon zu vermischen. Die Bildung des Eurhodins giebt sich dann sofort durch eine intensive Purpurfarbe zu erkennen.

3. **Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlorimid auf Monamine mit besetzter p-Stellung**[3]). Die letztere Umsetzung ist die einfachere; sie verläuft zwischen gleichen Molecülen der reagirenden Körper

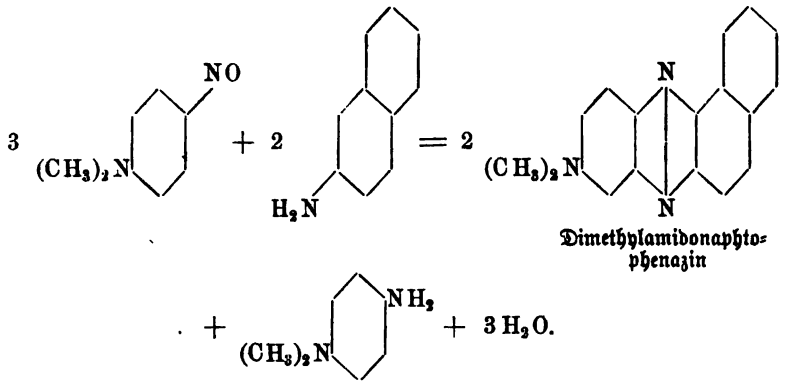
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1119 (1885); 19, 441 (1886). — [2]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 445 (1886). — [3]) Derselbe ibid. 21, 719 (1888); R. Nietzki und R. Otto, ibid. 21, 1598 (1888).



Chinondichlorimid β-Naphtylamin Amidonaphtophenazin.

Nitrosodimethylanilin dagegen wirkt auf β-Naphtylamin im Molecularverhältniß von 3 : 2 unter gleichzeitiger Bildung von Amidodimethylanilin:



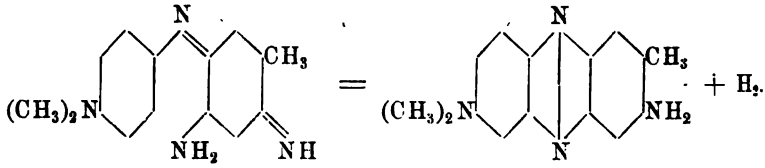
Dimethylamidonaphtophenazin

Die einfach amidirten Phenazine oder Eurhodine im engeren Sinne sind schwach basische Farbstoffe, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden. Die freien Basen sind gelb gefärbt und lösen sich in Aether mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz. — Sie bilden zwei Reihen von Salzen; die einsäurigen sind roth, die zweisäurigen grün. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen durch Grün wieder in Roth übergeht. — Die einsäurigen Salze färben Seide mit rother Farbe an, welche aber durch Waschen mit Wasser in die gelbe der freien Base übergeht.

Das Toluylenroth wurde von O. N. Witt im Jahre 1879 entdeckt[1]) und bald darauf unter dem Namen Neutralroth in die Technik eingeführt[2]). Seine Constitution ist durch A. Bernthsen in Gemeinschaft mit H. Schweitzer[3]) festgestellt worden. Abweichend von den einfach amidirten Phenazinen enthält es zwei Amidgruppen — eine primäre und eine tertiäre. Es gehört daher zu den zweifach amidirten Phenazinen. Diese Körper bilden sich durch Einwirkung von Nitrosoaminen auf m-Diamine oder durch gemeinsame Oxydation der letzteren mit p-Diaminen. Dabei bilden sich als Zwischenglieder amidirte Indamine vom Typus des Toluylenblau

[1]) Dieses Werk, S. 757. — [2]) D. R.-P. Nr. 15272 vom 6. Nov. 1880. — [3]) Liebig's Ann. 236, 332 (1886).

(s. oben S. 1463). Der schon früher besprochene Uebergang dieses Körpers in Toluylenroth vollzieht sich im Sinne der Gleichung [1]):



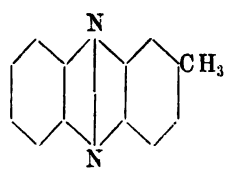
Der darin figurirende Wasserstoff wird nicht entwickelt, sondern reducirt ein zweites Molecül Toluylenblau zu Leukotoluylenblau, entsprechend der früher gegebenen Gleichung:

$$\underset{\text{2 Mol. Toluylen-blau}}{2\,C_{15}H_{18}N_4} = \underset{\text{Leukotoluylen-blau}}{C_{15}H_{20}N_4} + \underset{\text{Toluylenroth.}}{C_{15}H_{16}N_4}$$

Die Umsetzung vollzieht sich schon durch bloßes Stehenlassen der wässerigen Toluylenblaulösung, schneller durch Kochen. Wird während derselben Luft hindurchgeleitet oder ein Oxydationsmittel hinzugesetzt, so wird der aus dem Toluylenblau abgespaltene Wasserstoff fixirt, und es unterbleibt die Bildung von Leukotoluylenblau:

$$\underset{\text{Toluylenblau}}{C_{15}H_{18}N_4} + O = \underset{\text{Toluylenroth.}}{C_{15}H_{16}N_4} + H_2O$$

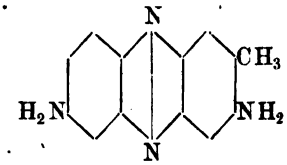
Die Constitution der Körper vom Typus des Toluylenroths wurde von Bernthsen dadurch ermittelt, daß er zunächst einen Vertreter der Gruppe darstellte, welcher nur primäre Amidgruppen enthält. Diesen als „einfachstes Toluylenroth" bezeichneten Farbstoff stellte er durch gemeinsame Oxydation von salzsaurem p-Phenylendiamin und salzsaurem m-Toluylendiamin dar. Es entsteht dadurch zunächst das „einfachste Toluylenblau", welches dann durch Kochen unter Zusatz von Salzsäure und Durchleiten von Luft in das entsprechende Toluylenroth übergeht. Dieser Farbstoff ist dem gewöhnlichen Toluylenroth durchaus ähnlich. Durch Elimination der beiden in seinem Molecüle enthaltenen primären Amidgruppen mittelst salpetriger Säure und Alkohol gab er das bereits früher von V. Merz aus Brenzcatechin und o-Toluylendiamin dargestellte Methylphenazin:



Dieses erscheint mithin als die Mutersubstanz des „einfachsten Toluylen-

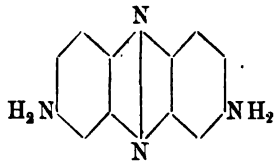
[1]) R. Nietzki, Organische Farbstoffe, 2. Auflage, S. 193. Die in der obigen Gleichung angewandte Formel des Toluylenblau ist der S. 1463 gebrauchten tautomer; es muß dahingestellt bleiben, welche von beiden der wahren Constitution des Farbstoffes entspricht.

roth", und somit auch des Toluylenroth selbst. Ersteres ist hiernach ein Diamidotoluphenazin:



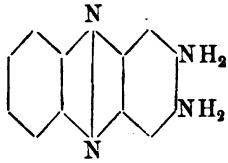
Diamidomethylphenazin
„Einfachstes Toluylenroth".

Der Urtypus der ganzen Gruppe ist ein als „Phenylenroth" zu bezeichnender Farbstoff von vollkommen symmetrischem Bau:

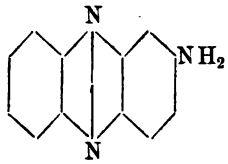


Er wurde von R. Nietzki und O. Ernst[1]) durch Oxydation des Triamidodiphenylamins, $\overset{4}{N}H_2 . \overset{2}{N}H_2 . C_6H_3 . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{N}H_2$ erhalten und färbt Seide sowie tannirte Baumwolle cochenilleroth.

Ein diesem isomeres Diamidophenazin ist übrigens schon vor langer Zeit von P. Grieß durch Oxydation des o-Phenylendiamins erhalten worden[2]). Nach den Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp[3]) kommt ihm die folgende Formel zu:



Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Monoamidophenazin über:



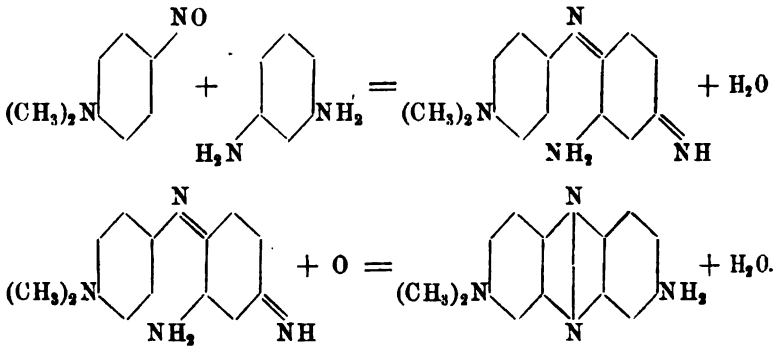
Von einiger technischer Bedeutung sind aus dieser Gruppe nur das ursprüngliche Toluylenroth oder Neutralroth und sein niederes Homologes, das Neutralviolett. Beide sind in dem oben angeführten Patente von O. N. Witt beschrieben. Sie werden in beschränktem Maße auf tannirter

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 1854 (1890). — [2]) Ibid. 5, 202 (1872). — [3]) Ibid. 22, 355 (1889); ibid. 23, 841 (1890).

Baumwolle verwendet; doch sind die damit erzielten Färbungen nicht besonders lichtbeständig [1]).

Neutralviolett, salzsaures Dimethylamidophenazin. Es entsteht durch Vermischen molecularer Mengen von m-Phenylendiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in wässeriger Lösung und längeres Kochen dieser Mischung. Durch Einleiten von Luft wird die Umsetzung begünstigt. Offenbar wird auch hier zunächst ein dem Toluylenblau entsprechendes Indamin gebildet, welches dann weiter in das Violett übergeht:



Das Neutralviolett ist ein grünlichschwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit violettrother Farbe löst. Mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle färbt es schmutzigviolett; Seide tief braunroth, der Orseille ähnlich. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. — Durch Alkalien wird die freie Farbbase als brauner Niederschlag gefällt, welcher sich in Aether mit gelber Fluorescenz auflöst. — Die Base bildet drei Reihen von Salzen. Die einsäurigen, gegen Wasser beständigen sind violett, die zweisäurigen blau, die dreisäurigen grün.

Neutralroth, Toluylenroth, salzsaures Dimethyldiamidotoluphenazin. Bildung und Constitution dieses Farbstoffs wurden bereits besprochen. Er bildet ein dunkel schwarzgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit carmoisinrother Farbe löst. Tannirte Baumwolle färbt er rothviolett. Die Reactionen sind denen des Neutralvioletts ähnlich.

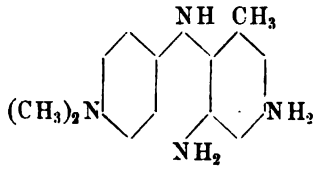
Ein isomeres Toluylenroth erhielten R. Nietzki und E. Rehe [2]). Sie ließen Dinitrochlortoluol auf Dimethyl-p-Phenylendiamin einwirken, im Sinne der Gleichung

$$C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.(\overset{3,5}{N}O_2)_2 + H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 = HCl + (NO_2)_2.C_6H_2.CH_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

---

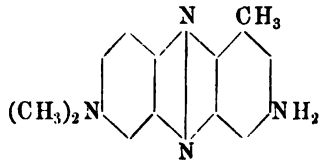
[1]) P. Friedlaender, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 275. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 3005 (1892).

Dies reducirt, giebt die dem Leukotoluylenblau ähnliche Base:



i-Leukotoluylenblau

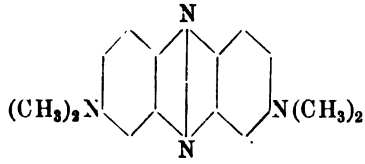
und diese durch Oxydation:



i-Toluylenroth.

Der Farbstoff ist dem Toluylenroth sehr ähnlich.

Tetramethyldiamidophenazin,



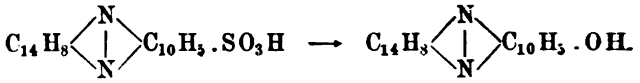
Dieses symmetrisch constituirte Eurhodin, welches auch als ein zweifach-methylirtes Neutralviolett aufgefaßt werden kann, erhielt Ch. Lauth[1]) durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{NH_2}_{S_2O_3H}$ mit m-Amidodimethylanilin, 1,3-$C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$.

Auf die Constitution der Eurhodine werden wir weiter unten noch einmal zurückkommen.

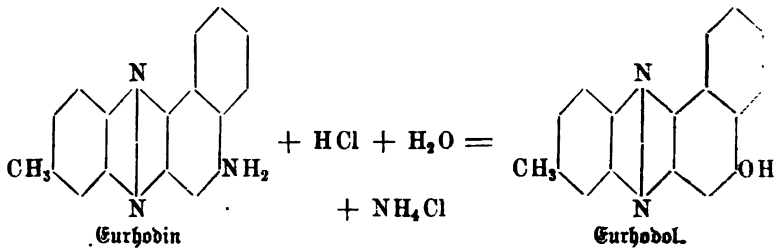
Eurhodole.

Wie die Eurhodine amidirte Azine, so sind die Eurhodole Oxyazine. Die Amidgruppe der Eurhodine ist also in ihnen durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Dem entsprechend bilden sie sich einerseits, wenn man die Sulfosäuren der Azine mit Kali schmilzt, andererseits durch Erhitzen der Eurhodine mit Salzsäure[2]). So entsteht aus Phenanthrenchinon und der Diamidonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_5.(\overset{1,2}{N}H_2)_2\overset{4}{S}O_3H$, eine Azinsulfosäure, und daraus weiter das entsprechende Eurhodol:

[1]) Compt. rend. 118, 473. — [2]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 443, 2791 (1886).



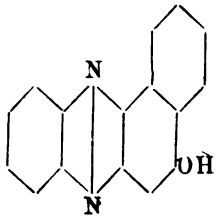
Das aus o-Amidoazotoluol und salzsaurem α-Naphtylamin hervorgehende Eurhodin reagirt mit Salzsäure bei 180° im Sinne der Gleichung:



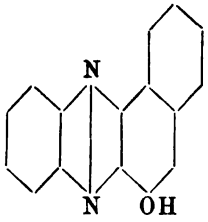
Eurhodin Eurhodol.

Die Eurhodole sind den Eurhodinen ähnliche Farbstoffe und zeigen insbesondere analoge Fluorescenzerscheinungen. Gemäß ihrer Zusammensetzung besitzen sie aber zugleich den Charakter von schwachen Basen und Phenolen. — Eine technische Verwendung haben sie nicht gefunden.

Das niedere Homologe der obigen Verbindung ist das von Kehrmann und Messinger dargestellte α-Naphteurhodol:



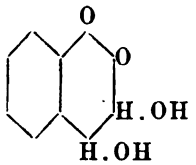
welches durch Condensation von Oxy-α-Naphtochinon mit o-Phenylendiamin entsteht und von welchem weiter unten noch die Rede sein wird. — Das isomere β-Naphteurhodol:



wurde von Th. Zincke[1]) bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon entdeckt. Es entsteht dabei das sogenannte i-Naphtazarin, ein Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$. Die nähere Untersuchung der Reaction führte zur Isolirung eines Zwischen-

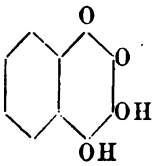
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1168 (1892).

productes, $C_{10}H_6O_2(OH)_2$, welches dann weiter durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in den Farbstoff übergeht. Die beiden Körper wurden formulirt:



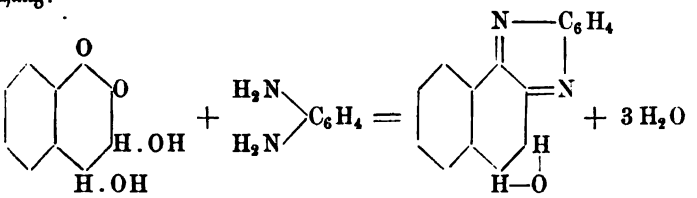
Dioxydiketotetrahydronaphtalin

und



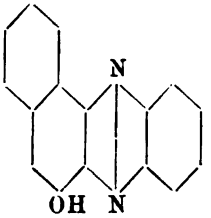
i-Naphtazarin; Dioxynaphtochinon.

Mit o-Diaminen reagirt der Hydrokörper unter Bildung von Eurhodolen; die Einwirkung von o-Phenylendiamin erfolgt im Sinne der Gleichung:



Naphtophenazinoxyd.

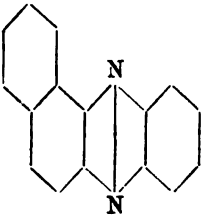
Dieser interessante, in Alkali unlösliche Körper wird durch Mineralsäuren in es isomere



β-Oxynaphtophenazin oder β-Naphteurhodol

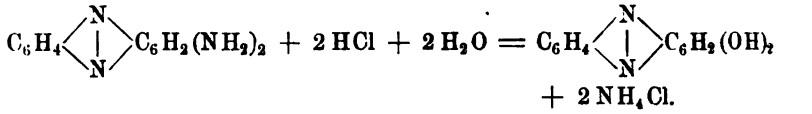
erwandelt, welches mit Alkalien, aber auch mit Säuren Salze bildet, und eine Acetylverbindung, sowie einen Methyläther giebt.

Das Naphtophenazinoxyd vereinigt sich mit Aminen zu Aniliden; durch Destillation mit Zinkstaub liefert es

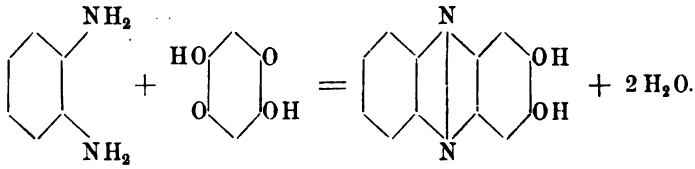


αβ-Naphtophenazin.

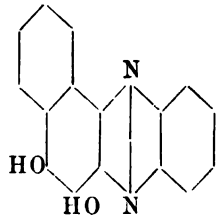
Ein Dioxyphenazin entsteht durch Erhitzen des oben (S. 1519) erwähnten Diamidophenazins mit concentrirter Salzsäure auf 200° [1]):



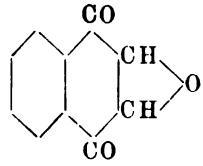
Denselben Körper erhielten R. Nietzki und G. Hasterlick [2]) synthetisch aus Dioxychinon und o-Phenylendiamin:



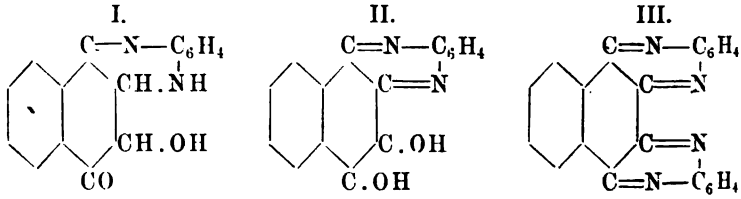
Ein αβ-Oxynaphteurhodol oder αβ-Dioxynaphtophenazin:



haben Th. Zincke und P. Wiegand [3]) dargestellt. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf α-Naphtochinon entsteht das 1,4-Diketotetrahydronaphtylenoxyd:



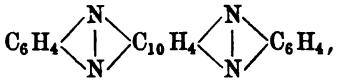
Dieses giebt durch Condensation mit o-Phenylendiamin drei Körper, welche folgendermaßen formulirt werden:



I. ist das erste Product der Reaction; es geht durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen und Wanderung eines dritten in II. über; dieses giebt dann durch Umsetzung mit einem zweiten Molecül o-Phenylendiamin den Körper III. —

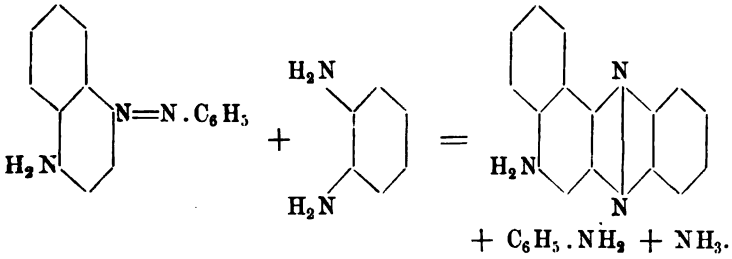
[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 843 (1890). — [2]) Ibid. 24, 1337 (1891). — [3]) Liebig's Ann. 286, 58.

II. ist nichts anderes, als das oben schon aufgelöst geschriebene $\alpha\beta$-Oxynaphteurhodol. Es ist ein tiefblaues krystallinisches Pulver; das Natriumsalz ist grün metallisch glänzend, schwer löslich; die Säuresalze sind roth und werden schon durch Wasser zersetzt. Es giebt ein Acetat und wird durch Oxydation in die entsprechende Diketoverbindung übergeführt. — III. ist ein Naphtodiphenazin:

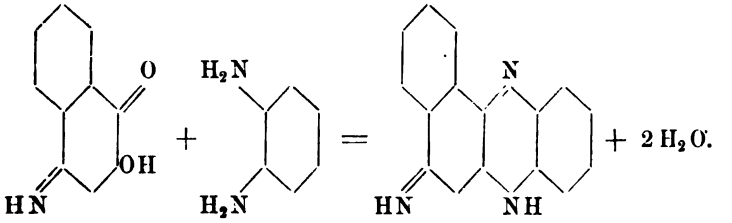


welches aber nicht so symmetrisch constituirt ist, als es nach dieser Formel den Anschein hat, da die beiden Phenazinreste in denselben Benzolkern des Naphtalinmolecüls eingefügt sind. Es ist schwach gelblich und bildet mit Mineralsäuren gelb oder roth gefärbte Salze.

Die Constitution der Eurhodine und Eurhodole ist neuerdings mehrfach Gegenstand der Discussion gewesen, welche sich an eine eigenthümliche, von F. Kehrmann[1]) aufgefundene Synthese dieser Körper anknüpfte. Er erhielt durch Umsetzung von Oxynaphtochinonimid mit o-Phenylendiamin ein Eurhodin, welches sich als identisch mit einem kurz vorher von O. Fischer und E. Hepp[2]) aus Benzolazo-α-Naphtylamin und o-Phenylendiamin dargestellten Körper erwies. Die letztere Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung



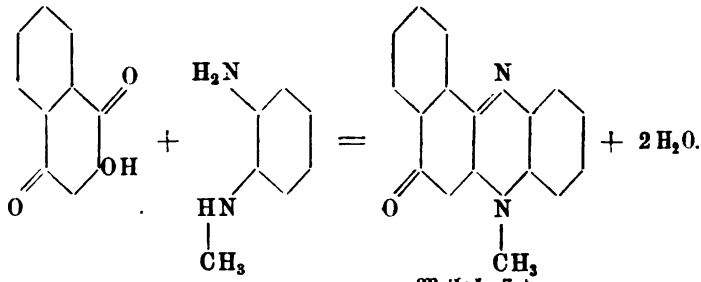
Die Umsetzung des Oxynaphtochinonimids mit o-Phenylendiamin dagegen sollte zu einer isomeren Verbindung führen:



Eine von beiden Reactionen muß mit einer Umlagerung verknüpft sein. Je nachdem diese in einem oder dem anderen Falle stattfindet, kommt man zu

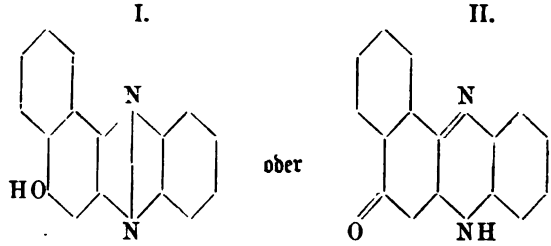
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2446 (1890). — [2]) Ibid. 23, 844 (1890).

verschiedenen Ansichten über die Natur der Eurhodine. Während sie zunächst als amidirte Phenazine und demnach als Derivate des o-Chinondiimids aufgefaßt wurden, stellen sie sich, nach der zuletzt formulirten Bildungsweise, als Abkömmlinge des p-Chinondiimids dar. Es liegt nahe, auch in diesem Falle an Tautomerie zu denken [1]). — Kehrmann u. Messinger [2]) haben nun durch Condensation von Methyl-o-Phenylendiamin und Oxynaphtochinon eine als Methylrosindon bezeichnete Verbindung dargestellt:

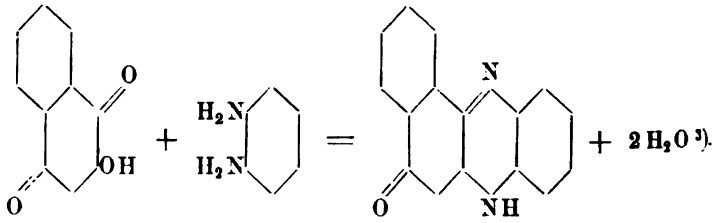


Methylrosindon.

Andererseits haben sie ein aus Oxynaphtochinon und o-Phenylendiamin erhaltenes Eurhodol in den Methyläther übergeführt. Entsprechend den beiden möglichen Eurhodinformeln mußte dem Eurhodol die eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



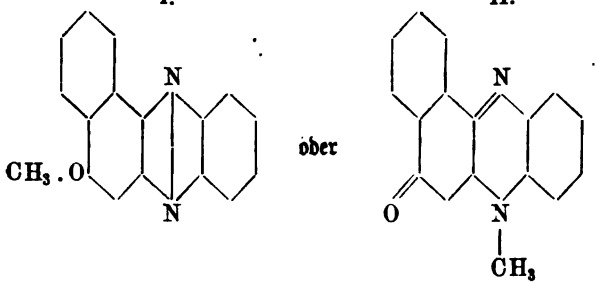
Nach der angegebenen Bildungsweise hätte man zunächst an die zweite zu denken:



[1]) Kehrmann, l. c.; O. Fischer u. E. Hepp, l. c.; R. Nietzki u. G. Hagenlick, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1337 (1891). — [2]) Ibid. 24, 2167 (1891). — [3]) Vgl. auch F. Kehrmann u. Mascioni, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 345 (1895).

Für den Methyläther ergiebt sich dann:

I. II.



II. ist, wie man sieht, mit der obigen, dem Condensationsproducte aus Oxynaphtochinon und Methyl-o-Phenylendiamin zugeschriebenen Formel identisch. — Es fragte sich nun, ob bei beiden Reactionen derselbe Körper entstehen würde; in diesem Falle wäre für das Eurhodol die Formel II. erwiesen. — Der Versuch hat nun zu dem bemerkenswerthen Ergebniß geführt, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Eurhodols zwei Aether entstehen, von welchen der eine mit dem synthetischen Methylrosindon identisch, der andere aber davon verschieden ist und die Eigenschaften eines Naphtophenazins besitzt.

Es geht hieraus hervor, daß die Eurhodole und Eurhodine in der That in zwei desmotropen Formen auftreten können, von denen vielleicht die eine die stabile, die andere die labile Gleichgewichtslage der Atome darstellt. Jedenfalls sind beide leicht in einander überführbar [1]) und in den Aethern beide beständig. Daß die eine sich vom o-Chinondiimid, die andere vom p-Chinondiimid ableitet, wurde schon hervorgehoben. Mit Annahme der Parachinonformel würden die Eurhodine in eine noch engere Beziehung zu den Indaminen, den Oxy- und Thioindaminen treten, als es der Fall ist, wenn man sie vom o-Chinondiimid ableitet. Doch lassen sich manche Thatsachen gegen dieselbe anführen, wie z. B. die Diazotirbarkeit der Eurhodine, welche deutlich auf die Anwesenheit einer Amidgruppe und damit auf die ursprüngliche Formel hinweist. Vielleicht entspricht diese — die o-Chinonform — der stabilen, dagegen die p-Chinonform der labilen Gleichgewichtslage.

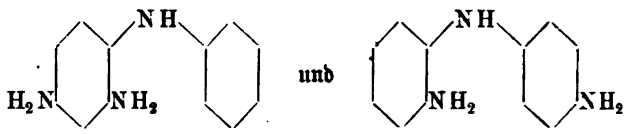
An dieser Stelle seien kurz noch die Ergebnisse einer Untersuchung angeschlossen, welche R. Nietzki [2]) über die Fähigkeit verschiedener Amido- und Oxyamidoderivate des Diphenylamins hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bildung von Indaminen bezw. Indophenolen und Azinen angestellt hat. Dabei ergab sich Folgendes.

---

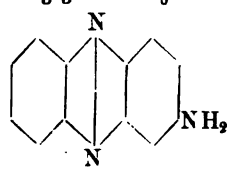
[1]) S. auch die Synthese des Dioxyphenazins, S. 1524. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2969 (1895); vergl. dazu O. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1874 (1896).

Von den beiden Diamidodiphenylaminen

I. II.

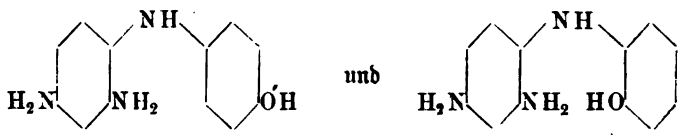


bildet keines ein Indamin, II. dagegen ein Azin:

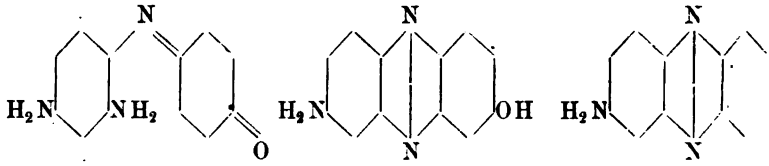


Von den beiden Oxydiamidodiphenylaminen

I. II.

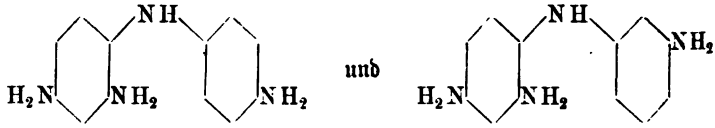


bildet nur I. ein Indamin bezw. Indophenol, beide dagegen Azine:

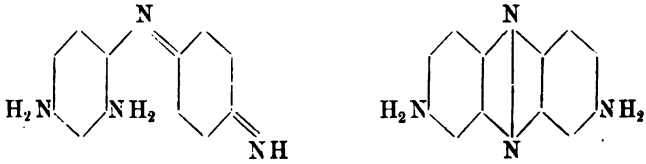


Von den beiden Triamidokörpern

I. II.



bildet I. Indamin und Azin:



II. dagegen keins von beiden.

Daraus werden folgende Regeln abgeleitet:

I. Für die Indaminbildung ist es nöthig, daß in beiden Kernen des Diphenylamins die p-Stellen zum Imidstickstoff durch NH_2- oder OH-Gruppen besetzt sind.

II. Azinbildung tritt ein, wenn in einem Kern eine o-, im anderen eine p-Stellung in entsprechender Weise besetzt ist.

III. Sind in beiden Kernen die o-Stellen besetzt, wie im Oxydiamidodiphenylamin II, so wird eins der vorhandenen Radicale ausgeschieden.

Safranine[1]).

Ueber diese wichtige Classe von Farbstoffen war bei der Abfassung der früheren Lieferungen dieses Werkes noch verhältnißmäßig wenig bekannt[2]). Zu ihrer Darstellung dienten hauptsächlich die an o-Toluidin reichen „Echappés" der Fuchsinfabrikation. Dieselben wurden mit salpetriger Säure behandelt und das Reactionsproduct durch Oxydation mittelst Chromsäure, Arsensäure u. dergl. in den Farbstoff übergeführt. — Die Zusammensetzung des Safranins war von A. W. Hofmann und A. Geyger ermittelt worden. Die Analysen des Chlorhydrats führten zu der Formel $C_{21}H_{21}N_4Cl$; die freie Base wurde hiernach $C_{21}H_{20}N_4$ formulirt. Die Genannten hatten auf eine mögliche Beziehung des Farbstoffs zu dem Perkin'schen Mauveïn hingewiesen. Sie hatten ferner gefunden, daß Safranin weder aus reinem Anilin, noch starrem (p)-Toluidin, noch auch aus einer Mischung beider Basen entsteht, es aber jedesmal erhalten, wenn sie reines flüssiges (o)-Toluidin verwendeten. Sie erklärten hiernach das Safranin für ein unzweifelhaftes Toluidinderivat; ein Schluß, welcher die spätere Lösung der Frage nach der Constitution der Safranine einigermaßen erschwert hat.

Die ältere Geschichte des Safranins ist in G. Schultz' Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., II, 765 ff. (Braunschweig 1887 bis 1890) ausführlich geschildert. Es seien deshalb aus derselben hier nur die wichtigsten Momente kurz hervorgehoben.

Was zunächst die Bildung des Farbstoffs betrifft, so zeigten schon die Seite 735 dieses Werkes erwähnten Versuche von O. N. Witt und R. Bindschedler, daß das ursprüngliche Fabrikationsverfahren nicht rationell sein könne. In der That schlug auch die Technik bald andere Wege ein. Das Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf technisches Toluidin, welches wesentlich Amidoazotoluol und freies Toluidin enthielt, wurde zunächst mit Salzsäure und Zinkstaub behandelt und dadurch das Amidoazotoluol in Toluidin und Toluylendiamin gespalten; darauf das erhaltene Basengemisch mittelst Kaliumdichromat oxydirt. Dieses sogenannte Zinkstaubverfahren wurde zuerst von O. N. Witt[3]) erwähnt und von G. Schultz in der ersten Auflage seiner Chemie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1882) nach Angabe der Firma Bindschedler u. Busch in Basel beschrieben. Es ist in vollkommener Uebereinstimmung mit den bereits erwähnten Beobach-

[1]) Das Manuscript zu diesem Abschnitte wurde im Juli 1896 in Druck gegeben; die zahlreichen späteren Publicationen über Safranine konnten daher nur bei der Correctur und in Folge dessen auch nur in knappster Form berücksichtigt werden (Januar 1897). — [2]) Siehe S. 466 ff., 735 ff. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 939 (1879).

tungen R. Bindschedler's (dieses Werk S. 736). Dieser ausgezeichnete Techniker hatte auch schon gefunden, daß die der Safraninbildung zu Grunde liegende Reaction, welche in der gemeinschaftlichen Oxydation von aromatischen Mono- und Diaminen besteht, allgemeinerer Anwendung fähig ist und eine ganze Anzahl wohl charakterisirter Farbstoffe zu liefern vermag. So constatirte er unter anderem, daß bei der gemeinsamen Oxydation von Toluylendiamin und Anilin gleichfalls ein Safranin entsteht, welches als ein niederes Homologes des von Hofmann und Geyger untersuchten Farbstoffs angesehen werden mußte. Der Körper $C_{21}H_{20}N_4$ konnte hiernach nicht als das erste Glied der ganzen Reihe gelten. Dieses damals unbekannte, typische Safranin war denn in der That inzwischen bereits von O. N. Witt durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Anilin erhalten worden. Es figurirte auf der Pariser Ausstellung von 1878, nähere Angaben darüber wurden aber erst mehrere Jahre später gemacht [1]). Der Körper erhielt den Namen Phenosafranin; er wurde von R. Nietzki [2]) eingehender untersucht. Seine Zusammensetzung und Bildung entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 + HCl + O_4 = C_{18}H_{15}N_4Cl + 4\,H_2O.$$

Nun machte die Erforschung der Safranine raschere Fortschritte. Die Beobachtungen von O. N. Witt [3]), R. Nietzki [4]) und R. Bindschedler [5]) führten zu der Erkenntniß, daß nur Para-Diamine mit mindestens einer primären Amidgruppe der Safraninbildung fähig seien. Von den beiden Monaminmolecülen mußte wenigstens das eine eine primäre Amidgruppe enthalten; im anderen konnte die Amidgruppe alkylirt sein, doch mußte ihr gegenüber eine freie Parastelle vorhanden sein. Man sieht sogleich, daß die erste und dritte Bedingung mit derjenigen der Indaminbildung zusammenfällt; und in der That gelang der Nachweis, daß bei der Bildung der Safranine die Indamine als Zwischenglieder auftreten. So kann man die Erzeugung des Phenosafranins in die beiden folgenden Phasen zerlegen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4.(NH_2)_2 + C_6H_5.NH_2 + HCl + O_2 = N\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases} + 2\,H_2O$$

$$\text{II.}\quad N\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases} + C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{18}H_{15}N_4Cl + 2\,H_2O.$$

Oxydirt man die Mischung von p-Diamin und Monamin in der Kälte, so bilden sich die blauen oder grünen Indamine; erwärmt man aber, während noch unangegriffenes Monamin und Oxydationsmittel vorhanden sind, so schlägt die Farbe der Lösung schnell in diejenige der Safranine um. Daß man auch durch gemeinsame Oxydation von p-Diamidodiphenylamin:

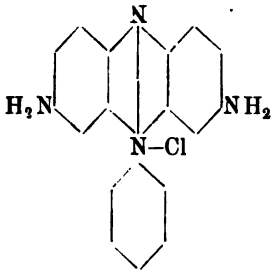
$$NH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

[1]) Journ. chem. ind. 1, 255 (1882). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 464 (1883). — [3]) l. c. — [4]) l. c. — [5]) l. c. und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 864 (1883).

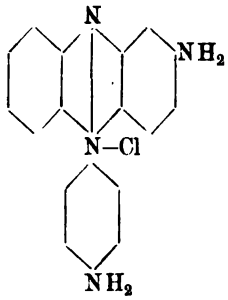
mit primären Basen Safranine erhalten hat, kann hiernach nicht überraschen; denn das genannte Diamin ist ja nichts Anderes, als die Leukobase des Indamins.

Indessen blieb die Frage nach der Constitution der Safranine zunächst noch offen. Verschiedene Versuche, Structurformeln für dieselben aufzustellen, führten nicht zu einem den Thatsachen standhaltenden Ergebnisse. Erst einige Jahre später kam die Frage wieder in Fluß. Gestützt auf die eben besprochene Beziehung zu den Indaminen, machte zuerst M. Andresen[1]) den Versuch, die Constitution der Safranine durch eine Formel auszudrücken. Ihm folgte fast unmittelbar A. Bernthsen[2]) mit einer etwas abweichenden Formulirung, welche er auf die von ihm in Gemeinschaft mit H. Schweitzer ermittelte Constitution des Toluylenroth (s. oben S. 1517 ff.) gründete.

Inzwischen hatte O. N. Witt die Eurhodine entdeckt. Diese Körper zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Safraninen, und es lag deshalb nahe, beiden Classen von Farbstoffen eine analoge Constitution zuzuschreiben, bezw. die Safranine ebenso wie die Eurhodine (zu denen ja auch das Toluylenroth gehört) als Derivate des Phenazins zu betrachten. Dem entsprechend wurden die beiden folgenden Formeln für das Phenosafranin, den einfachsten Vertreter der Reihe, aufgestellt; die erste derselben rührt von A. Bernthsen[3]) her, die zweite von O. N. Witt[4]):

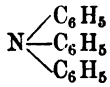


I. Bernthsen



II. Witt.

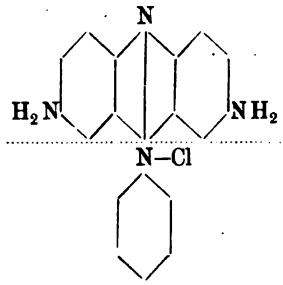
Beide einander sehr ähnliche Formeln lassen das Phenosafranin als ein Derivat des Triphenylamins



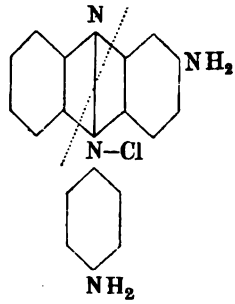
erscheinen; beide enthalten den Azinring, welcher sich aber von demjenigen der Eurhodine durch die Anwesenheit eines fünfwerthigen Stickstoffatomes bezw. einer Ammoniumgruppe unterscheidet. Beide Formeln bringen ferner die Beziehung zu den Indaminen gleich befriedigend zum Ausdruck, wie das folgende Schema zeigt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2212 (1886). — [2]) Ibid. 19, 2690 (1886). — [3]) l. c. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3121 (1886).



I.



II.

In I. befindet sich der Indaminrest oberhalb der punktirten Linie; in II. rechts unterhalb derselben. Man überzeugt sich leicht, daß beide Formeln den Bedingungen der Safraninbildung in gleicher Weise Genüge leisten.

Beide Formeln des Phenosafranins enthalten ferner zwei primäre Amidgruppen. Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung der letzteren: in I. ist dieselbe eine symmetrische, in II. eine unsymmetrische. Eine Discussion über diese Alternative, welche zwischen R. Nietzki[1]), O. N. Witt[2]) und A. Bernthsen[3]) geführt wurde, hatte damals das Ergebniß, daß die Betheiligten sich auf die unsymmetrische Formel II. einigten, und zwar aus folgenden Gründen:

Im Jahre 1883 hatte R. Nietzki[4]) die Alkylderivate des Phenosafranins studirt. Durch Oxydation von 1 Mol. Diäthyl-p-Phenylendiamin, $C_6H_4.NH_2.N(C_2H_5)_2$ mit 2 Mol. Anilin erhielt er ein Diäthylphenosafranin, $C_{18}H_{13}N_4(C_2H_5)_2Cl$. Als er dann in gleicher Weise ein Gemenge von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 1 Mol. Diäthylanilin und 1 Mol. Anilin oxydirte, erhielt er gleichfalls ein Diäthylphenosafranin, welches aber mit dem vorigen nicht identisch, sondern isomer sein sollte. Auch zwei isomere Dimethylsafranine wurden dargestellt, deren Verschiedenheit noch besonders durch krystallographische Untersuchung von O. Lehmann bestätigt wurde[5]). — Ferner hatte W. Schweitzer[6]) auch über zwei isomere Monoäthylsafranine berichtet, welche er in ganz analoger Weise erhalten hatte: das eine durch Oxydation von 1 Mol. Aethyl-p-Phenylendiamin, $C_6H_4.NH_2.NH.C_2H_5$ mit 2 Mol. Anilin; das andere durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, 1 Mol. Aethylanilin, $C_6H_5.NH.C_2H_5$ und 1 Mol. Anilin.

Ein Blick auf die obigen Formeln zeigt nun sofort, daß diese Isomerien nur mit der unsymmetrischen Formulirung II. vereinbar sind, während ihnen die symmetrische Formel I. widerspricht. Zwar könnte man auch von dieser zwei isomere Dialkylsafranine ableiten, deren eines die Gruppen NH_2

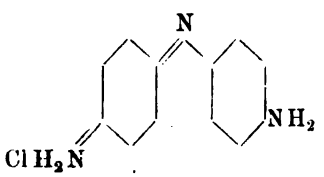
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3017, 3163 (1886). — [2]) l. c. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 179 (1887). — [4]) l. c. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3164 (1886). — [6]) Ibid. 19, 150 (1886).

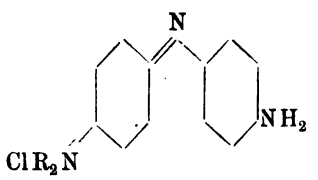
und NR_2, das andere zweimal die Gruppe NHR enthielte. Die beiden von R. Nietzki dargestellten Körper können aber nach ihrer Bildung nur der ersteren Gruppirung entsprechen; auch lassen sich beide diazotiren, was gleichfalls nur mit der ersten Formulirung vereinbar ist.

In Folge dieser Erörterungen wurde dann auch die unsymmetrische Safraninformel allgemein angenommen.

Die Richtigkeit der auf die alkylirten Safranine bezüglichen Beobachtungen, und damit zugleich die Berechtigung der daraus gezogenen Schlüsse ist nun aber einige Jahre später von G. Körner und K. Schraube[1]) bestritten worden. Oxydirt man zunächst p-Phenylendiamin mit alkylirtem Anilin, wobei vortheilhaft ein geringer Ueberschuß von letzterem zur Anwendung kommt, und setzt das Anilin erst dann zu, wenn kein freies p-Phenylendiamin mehr nachweisbar ist, so erhält man nach Angabe der Genannten das gleiche alkylirte Safranin, wie aus dem entsprechenden alkylirten p-Phenylendiamin und 2 Mol. Anilin. Die Diäthyl- und Dimethylsafranine, auf beiden Wegen dargestellt, zeigten in keiner Richtung irgend welche Unterschiede; auch nach einer krystallographischen Untersuchung von P. Groth sind die Körper identisch. Die früheren irrigen Beobachtungen werden dadurch erklärt, daß bei der Oxydation von 1 Mol. Dialkyl-p-Phenylendiamin, 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. Anilin als Uebergangsglieder zwei Indamine entstehen:



und



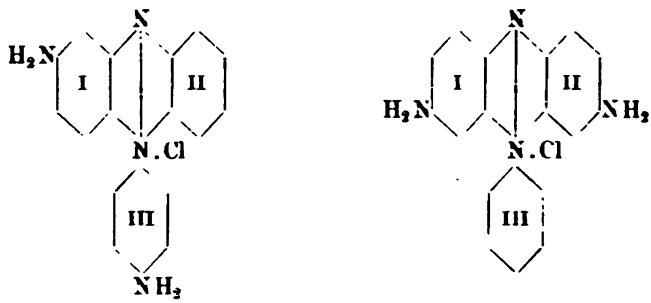
wodurch dann die Bildung von zwei Safraninen, eines alkylirten und eines nicht alkylirten bedingt werde.

Der Beweis für die unsymmetrische Constitution der Safranine ist damit hinfällig geworden. — Auf einem ganz anderen Wege sind inzwischen O. Fischer und E. Hepp zu entsprechenden Resultaten gelangt. Gestützt auf eine weiter unten zu erwähnende Untersuchung über die Mauveïne wurden sie zu der Vermuthung geführt, daß den Safraninen, im Gegensatze zu der früheren Auffassung, eine symmetrische Constitution eigen sei. Wir kommen darauf später zurück.

Auch von anderer Seite wurden neuerdings Argumente für die symmetrische Safraninformel beigebracht. C. Ris[2]) hat verschiedene Indamine, statt mit einem Monamin, mit p-Amidoacetanilid, $C_6H_4.NH_2.NHC_2H_3O$ zusammen oxydirt, und gelangte so zunächst zu Safraninen, welche außer den beiden primären Amidgruppen noch einen Acetamidrest, NHC_2H_3O ent-

[1]) Sitzungsber. d. chem. Gesellsch. zu Heidelberg, Chem.-Ztg. 17, 305 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 3318 (1894).

hielten; diese lieferten dann durch Abspaltung der Acetylgruppe Amidosafranine, welche gegenüber den gewöhnlichen Safraninen nicht zwei, sondern drei Amidgruppen enthalten. Auffallenderweise sind nun nicht nur die zunächst gebildeten Acetylderivate, sondern auch die entacetylirten Verbindungen den gewöhnlichen Safraninen durchaus ähnlich: sie zeigen genau dieselben Farbentöne, geben wie diese mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung, welche durch Wasserzusatz über Blau in Roth übergeht. — Die Annahme der unsymmetrischen Safraninformel führt nun zu dem Schlusse, daß bei den neuen Farbstoffen die dritte Amidogruppe in den noch nicht amidirten Benzolrest (II) des Phenazinkernes

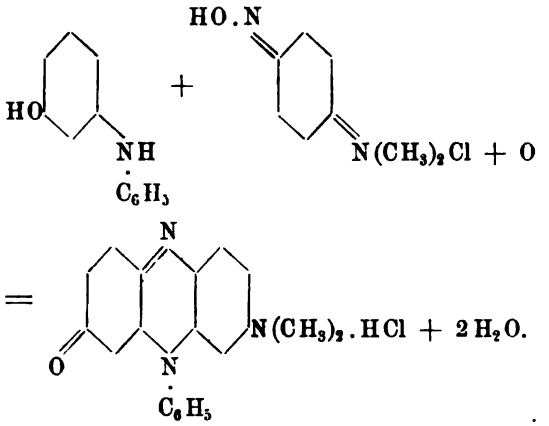


eintritt. Da dieser letztere wesentlich die Färbeigenschaften bedingt, so wäre nach allen Erfahrungen durch den Eintritt einer neuen Amidogruppe in denselben eine wesentliche Veränderung des Farbstoffcharakters zu erwarten. — Ist dagegen das Safraninmolecül symmetrisch constituirt, so müssen die amidirten Safranine die dritte Amidogruppe in dem an den fünfwerthigen Stickstoff gebundenen, alkylirend wirkenden Phenylrest (III) enthalten, also nicht in dem chromogenen Phenazinkerne. Verfasser erklärt hieraus den negativen Einfluß der dritten NH_2-Gruppe auf den Farbstoffcharakter der Safranine.

Durch Condensation von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit m-Oxydiphenylamin erhielt G. F. Jaubert[1]) einen als Dimethylsafraninon bezeichneten Farbstoff, dessen Bildung und Constitution er durch folgende Gleichung ausdrückt[2]):

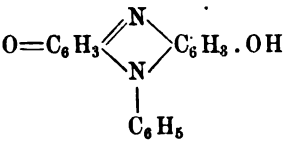
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 270, 508, 528 (1895). — [2]) Die Oxydationswirkung ist von dem Verfasser weder im Texte noch in der Gleichung zum Ausdruck gebracht worden, auch findet sich in der Specialvorschrift kein Oxydationsmittel. Vielleicht ist in letzterem Umstande die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute zu suchen (aus 9 g m-Oxydiphenylamin und 9 g Nitrosodimethylanilin wurden kaum 2 g Farbstoff erhalten).



Der Körper löst sich in Alkohol mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz; technischen Werth besitzt er nicht, da er für tannirte Baumwolle nicht basisch, für Wolle nicht sauer genug ist.

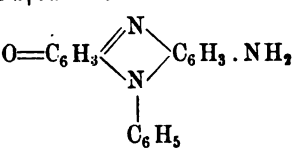
Wird bei dem obigen Processe das Nitrosodimethylanilin durch p-Nitrosophenol ersetzt, so entsteht ein Körper, welchem Jaubert die Formel



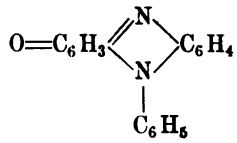
ertheilt. Derselbe erwies sich mit dem von R. Nietzki und R. Otto durch energische Einwirkung von Alkalien auf Phenosafranin erhaltenen Safranol (s. w. u.) identisch. Aus dieser Synthese wird auf die symmetrische Vertheilung der Amidogruppen im Safraninmolecüle geschlossen, wie sie durch die obige Formel I. zum Ausdruck gebracht wird. Man kann das Safranol auch durch gemeinsame Oxydation von m-Oxydiphenylamin und p-Amidophenol in Abwesenheit einer Mineralsäure erhalten.

Durch Condensation von m-Amido-Di-p-Tolylamin, $C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}H.C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2$, mit Chinondichlorimid wurde ein Safranin von der Formel $C_{20}H_{19}N_4Cl$ erhalten, welches mit einem der Bestandtheile des gewöhnlichen Handelssafranins isomer ist.

Das einfachste Safraninon:

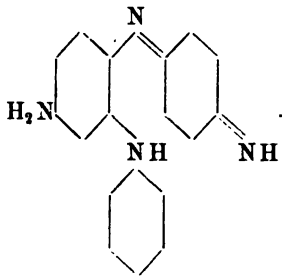


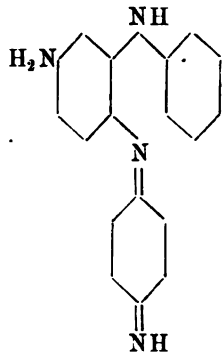
entsteht am leichtesten durch Oxydation gleicher Molecüle m-Oxydiphenylamin und p-Phenylendiamin. Durch Entamidiren desselben wird das Aposafranon x:



erhalten (von Jaubert Safranon genannt); dieser Körper resultirt auch beim Erhitzen des Aposafranins mit Schwefelsäure. Es bildet kleine, braune Nadeln, welche fuchsinrothe, nicht fluorescirende Lösungen geben.

Gegen die von Jaubert aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse sind von R. Nietzki[1]) Einwendungen erhoben. Er führte aus, daß die neuen Safraninsynthesen sich mit beiden Formulirungen vereinigen lassen. Wenn man den einfachsten Fall dieser Art, die gemeinschaftliche Oxydation von m-Amidodiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$ mit p-Phenylendiamin zu Phenosafranin ins Auge faßt, so kann man offenbar das dabei als Zwischenproduct auftretende Indamin nach den beiden folgenden Schematen formuliren:





Das erste führt zur symmetrischen, das zweite zur unsymmetrischen Safraninformel. Der Proceß der Safraninbildung beruht nach der ersten Auffassung auf dem Eingriffe des Diphenylaminstickstoffs in den p-Diaminrest, während nach der zweiten der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreift. Nietzki hat versucht, die Frage auf Grund dieser Erwägung durch einen Versuch zu entscheiden, jedoch mit unbestimmtem Erfolge. Dagegen erwidert Jaubert seinerseits[2]), daß der von Nietzki angenommene Eingriff des Indaminstickstoffs in den freien Benzolkern selbstverständlich nicht erfolgen kann, wenn dieser freie Benzolkern nicht vorhanden ist. Aus der Thatsache, daß es ihm gelungen ist, das Monomethyl-m-Toluylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H.CH_3$, welches also statt eines Benzolrestes die Methylgruppe enthält, durch Zusammenoxydiren mit p-Phenylendiamin in ein Safranin überzuführen, leitet er ein weiteres Argument für die symmetrische Formel ab.

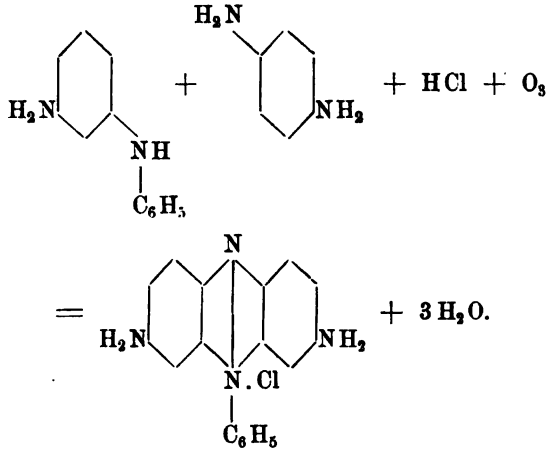
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1354 (1895). — [2]) Ibid. 28, 1578 (1895).

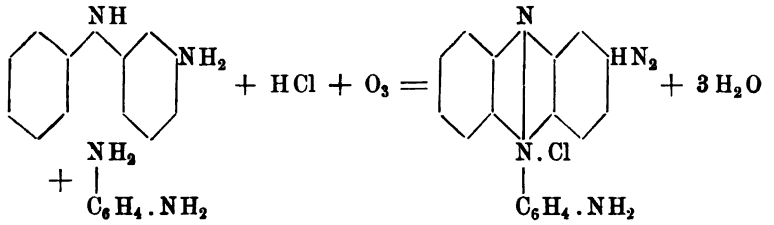
Dieses neue Safranin ist ein Homologes eines Farbstoffes mit 13 Kohlenstoffatomen, welcher an Stelle des Phenosafranins mit 18 Kohlenstoffatomen den einfachsten Vertreter der Safraningruppe darstellt (s. S. 1557).

Endlich ist die so lange streitige Frage durch R. Nietzki[1]) experimentell zum Abschluß gebracht worden, und zwar im Sinne der symmetrischen Formel. Durch gemeinsame Oxydation von m-Amidodiphenylamin und p-Phenylendiamin erhielt er Phenosafranin. Dieser Vorgang ist offenbar mit beiden Formeln vereinbar:

I.



II.

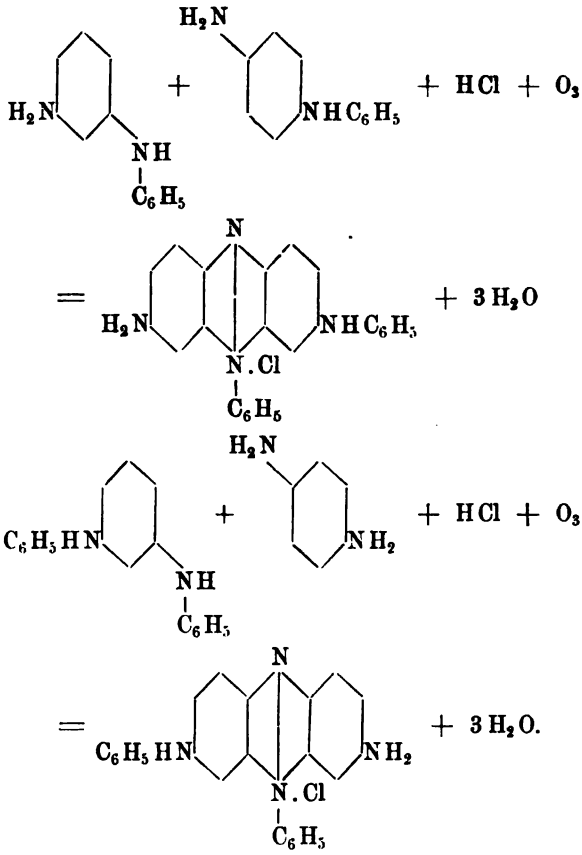


Ersetzt man aber bei dieser Synthese einerseits das m-Amidodiphenylamin, andererseits das p-Phenylendiamin durch eine am Stickstoff substituirte Base, so muß man in beiden Fällen identische Verbindungen erhalten, wenn die Safranine symmetrisch gebaut sind, dagegen verschiedene, wenn sie eine unsymmetrische Constitution besitzen.

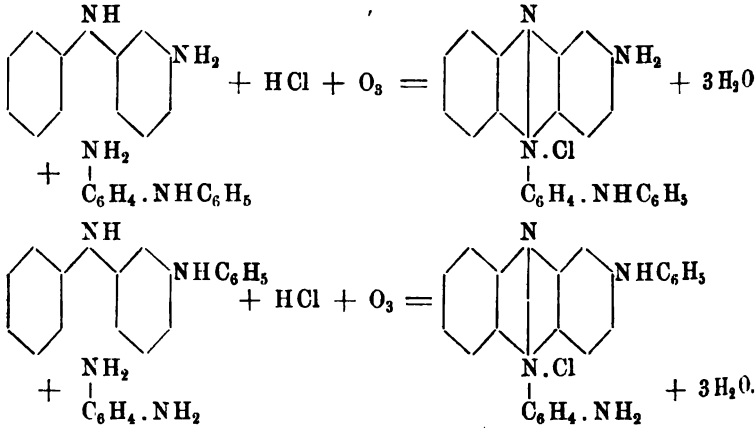
R. Nietzki hat nun die Reaction mit m-Amidodiphenylamin und p-Amidodiphenylamin einerseits, mit Diphenyl-m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin andererseits durchgeführt. Hierbei müssen identische Producte entstehen, wenn die Safranine symmetrisch gebaut sind:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1442 (1896).



Kommt dagegen den Safraninen die unsymmetrische Structur zu, so ist die Bildung von zwei verschiedenen Körpern zu erwarten:

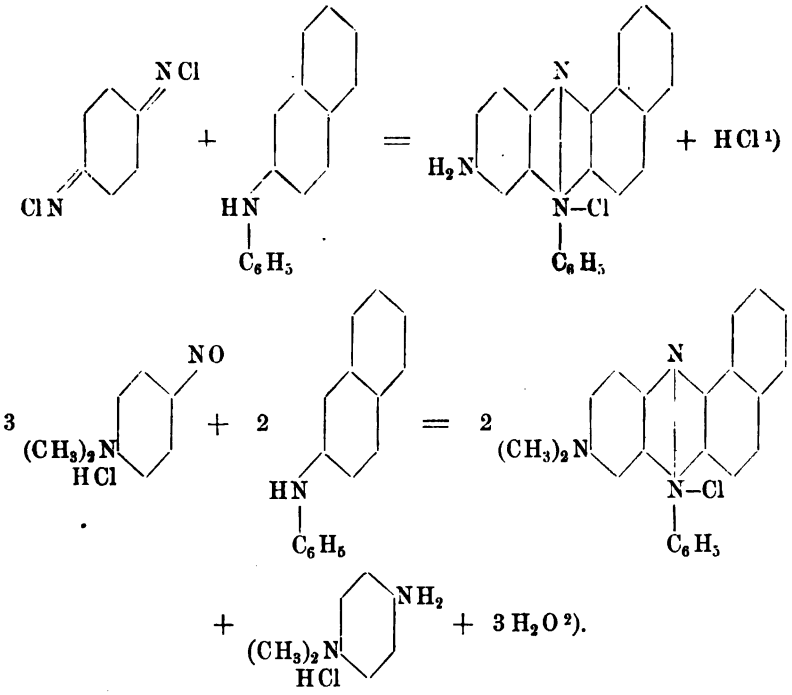


Der Versuch ergab nun in beiden Fällen denselben Farbstoff: ein einfach phenylirtes Phenosafranin oder Phenomauveïn (s. S. 1550), woraus sich die symmetrische Constitution der Safranine ergiebt.

Uebrigens wird die Frage nach der Constitution der Safranine weiter unten noch von einem anderen Gesichtspunkte aus zu erörtern sein.

Es sind nun hier noch einige Synthesen safraninartiger Farbstoffe zu erwähnen, durch welche zuerst der thatsächliche Beweis für die Verwandtschaft der Safranine und Eurhodine geführt worden ist.

Wir lernten oben (S. 1516 f.) eine Bildungsweise der Eurhodine kennen, welche in der Einwirkung von Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin auf Monamine mit besetzter p-Stellung beruht. Ersetzt man bei diesen Reactionen das primäre Monamin durch eine secundäre Base, so entsteht statt des Azins die entsprechende Ammoniumbase:



Die so gebildeten Körper unterscheiden sich freilich von den eigentlichen Safraninen durch das Minus einer Amidgruppe; sie gehören aber offenbar in die Safraninreihe hinein; überdies zeigt der Körper aus Chinondichlorimid

---

[1]) O. N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 719 (1888). — [2]) R. Nietzki u. R. Otto, ibid. 21, 1598 (1888).

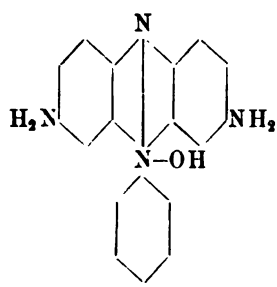
und Phenyl-β-Naphtylamin eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem gleich zu erwähnenden, durch Elimination einer Amidogruppe aus dem Phenosafranin entstehenden Aposafranin. — Der aus Nitrosodimethylanilin und Phenyl-β-Naphtylamin entstehende Farbstoff ist patentirt[1]) und wurde von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. als „Neutralblau" in den Handel gebracht.

Safranine bilden sich, außer durch die bereits erwähnten Reactionen:

1. Bei der Oxydation der Mauveïne. Diese schon vor langer Zeit von W. H. Perkin beobachtete Bildung deutet auf eine nahe Beziehung beider Classen von Farbstoffen, welche wir weiter unten in augenfälliger Weise bestätigt finden werden. Eine solche war ja auch schon von A. W. Hofmann und A. Geyger vermuthet worden (s. o. S. 1529).

2. Durch Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit Nitrobenzol, Eisen und Salzsäure auf 180° erhielten Ph. Barbier und L. Vignon[2]) Phenosafranin. Offenbar wird hierbei der Amidoazokörper durch den nascirenden Wasserstoff zunächst in p-Phenylendiamin und Anilin gespalten, während der Sauerstoff des Nitrobenzols die Oxydation bewirkt. — Dieselben[3]) beobachteten bei der Darstellung des Phenosafranins durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin die intermediäre Bildung einer unbeständigen blauen Verbindung, welche sie nicht isoliren konnten, für die sie aber gleichwohl eine dem Safranin isomere Formel aufstellen. Dieses Zwischenproduct dürfte wohl nichts anderes sein, als das gewöhnliche Indamin.

Am eingehendsten von allen Safraninen wurde der typische Vertreter der ganzen Classe, das Phenosafranin, untersucht (R. Nietzki, s. oben). Die freie Base wird aus den Salzen durch Alkali nicht gefällt; sie läßt sich aber durch Zersetzung des Sulfats mit der berechneten Menge Baryumhydroxyd erhalten. Dabei bleibt sie zunächst in Wasser gelöst; concentrirt man diese Lösung im Vacuum, so krystallisirt die Base plötzlich in kleinen, grün glänzenden Blättchen, und hat dann ihre Leichtlöslichkeit in Wasser verloren. Für ihre Zusammensetzung leitet R. Nietzki aus seinen Analysen die empirische Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ ($= C_{18}H_{14}N_4 + H_2O$) ab[4]); die Constitution wäre, bei Annahme der symmetrischen Formel:



[1]) D. R.-P. Nr. 19224 vom 18. Februar 1882. — [2]) Compt. rend. 105, 939 (1887). — [3]) Bull. soc. chim. 48, 338 (1887). — [4]) S. aber weiter unten.

Versucht man die Base aus heißem Wasser umzukrystallisiren, so verliert sie immer mehr an Löslichkeit und ihr Kohlenstoffgehalt nimmt zu, so daß er sich schließlich der wasserfreien Base $C_{18}H_{14}N_4$ nähert; ebenso verliert die Base beim Trocknen auf 150° etwa ein halbes Molecül Wasser. Uebrigens ist das freie Phenosafranin wenig beständig und spaltet schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab.

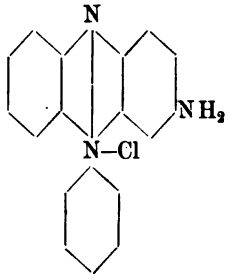
Die alkoholische Lösung der Base sowie der Salze zeigt starke Fluorescenz, welche den wässerigen Lösungen völlig abgeht.

Die Salze krystallisiren gut und bilden schön rothe Lösungen. Durch Erwärmen mit Zinkstaub werden sie entfärbt; die entfärbte Lösung röthet sich wieder an der Luft. Die Leukoverbindung konnte nicht isolirt werden; doch scheint sie, nach der Menge des verbrauchten Reductionsmittels zu schließen, durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen zu entstehen [1]). Bei energischerer Einwirkung von Reductionsmitteln wird, unter Abspaltung von Ammoniak, ein Körper $C_{18}H_{19}N_3O$ gebildet [2]).

Mit concentrirten Säuren zeigt das Phenosafranin die für die Safranine charakteristischen Farbenreactionen (dieses Werk, S. 471).

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf salzsaures Phenosafranin erhielt R. Nietzki [3]) ein Diacetylderivat, $C_{18}H_{13}N_4(C_2H_3O)_2Cl$. — Bei der Diazotirung des Safranins unter den gewöhnlichen Bedingungen wird nur 1 Mol. salpetriger Säure verbraucht, und es resultirt eine blaue Lösung, aus welcher ein Goldsalz, $C_{18}H_{13}N_3Cl_2(AuCl_3)_2$ isolirt werden konnte; dasselbe entspricht einem Diazokörper $C_{18}H_{13}N_3Cl.N = N.Cl$ [4]). Es ist also eine Amidogruppe diazotirt worden. — Läßt man salpetrige Säure auf Phenosafranin in stark saurer Lösung einwirken, so resultirt eine grüne Lösung, in welcher Nietzki das zweimal diazotirte Safranin vermuthete; doch konnte ein solcher Körper daraus nicht isolirt werden.

Wird die einfache Diazoverbindung mit Alkohol gekocht, so geht sie unter Entwickelung von Stickstoff in einen Körper $C_{18}H_{14}N_3Cl$ über, welcher zunächst die Constitutionsformel

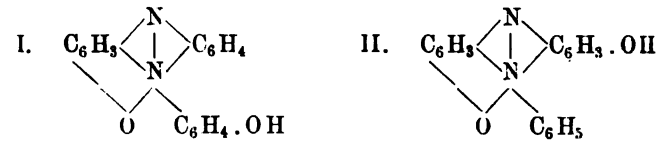


erhielt. Diese später als Aposafranin bezeichnete Verbindung bildet fuchsinrothe, auch in Alkohol nicht fluorescirende Lösungen. Auf ihre Analogie

[1]) R. Nietzki, Organische Farbstoffe, S. 154 (Berlin 1889). — [2]) R. Nietzki und R. Otto, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1594 (1888). — [3]) Ibid. 16, 468 (1883). — [4]) Ibid.

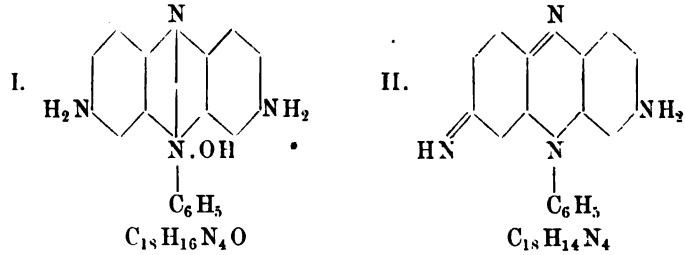
mit den aus Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin und secundären β-Naphthylaminbasen erhaltenen Körpern wurde bereits hingewiesen (s. oben S. 1539 f.).

Durch anhaltendes Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge entsteht das bereits oben erwähnte Safranol[1]). R. Nietzki ertheilte demselben die Formel I,



wonach es sich von dem unsymmetrisch constituirten Phenosafranin durch Austausch der NH_2-Gruppen gegen OH und Abspaltung von Wasser ableiten würde[2]). Nach Erledigung der Safraninfrage im Sinne der symmetrischen Formulirung wäre dann dem Safranol die Formel II zu ertheilen. Der Körper besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften; in Alkalien löst er sich mit tief carminrother Farbe. Er bildet ein rothes Acetylderivat, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

In jüngster Zeit ist von G. F. Jaubert[3]) die Frage discutirt worden, ob die Safranine Ammoniumbasen sind, wie man bisher mit Nietzki annimmt, oder ob ihnen nicht eine chinoide Constitution zuzuschreiben ist. Diese beiden Auffassungen bedingen eine Differenz in der Zusammensetzung um die Elemente des Wassers; nimmt man die symmetrische Vertheilung der Amidogruppen an, so gestalten sie sich folgendermaßen:



Für die Ammoniumformel (I) sind besonders die folgenden Gründe geltend gemacht worden:

1. Die Safraninbase läßt sich aus den Lösungen ihrer Salze nicht durch Alkalien abscheiden (s. oben S. 1540), woraus auf einen besonders stark basischen Charakter derselben geschlossen wurde. Der Träger desselben wurde eben in der supponirten Ammoniumgruppe gesucht.

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure sollen nach einander zwei Diazoverbindungen entstehen, woraus auf die Anwesenheit zweier Amidgruppen im Safraninmolecül geschlossen wurde.

---

[1]) R. Nietzki u. R. Otto, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1593 (1888). — [2]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 213. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 508, 1578 (1895).

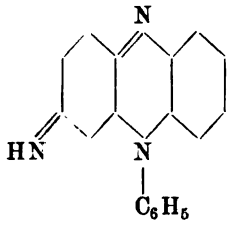
Dem gegenüber vertritt Jaubert die Chinonformel (II) mit folgenden Argumenten:

1. Durch Diazotirung konnte in den Safraninen bestimmt nur eine Amidgruppe nachgewiesen werden. Das durch Eliminirung einer Amidgruppe aus dem Safranin entstehende Aposafranin (von Jaubert Safranid genannt) läßt sich überhaupt nicht diazotiren.

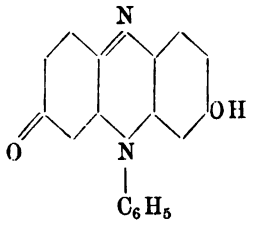
2. Die besonders starke Basicität der Safraninbase, welche für deren Auffassung als Ammoniumbase geltend gemacht wird, ist nicht vorhanden. Daß sie durch Alkalien nicht ausgefällt wird, beruht nur auf ihrer Leichtlöslichkeit [1]; das elektrische Leitvermögen des Chlorhydrats in wässeriger Lösung, welches von Miolati im Vergleich mit demjenigen des p-Fuchsins, des Methylenblau und des Acridingelb bestimmt wurde, ergiebt normale Dissociation und schließt sich durchaus dem der genannten Farbstoffe an.

3. Die Analysen von R. Nietzki und R. Otto beweisen die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ für die Safraninbase nicht mit genügender Schärfe (s. oben S. 1540). Das dem Safranin nahe verwandte Safranol ist auch wasserfrei.

Dasselbe haben kürzlich O. Fischer und E. Hepp für die Aposafraninbase bewiesen [2]. Dem Safranol und dem Aposafranin kommen hiernach die folgenden Formeln zu:

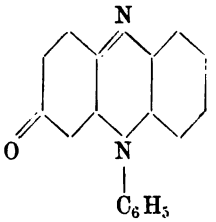


Aposafranin



Safranol.

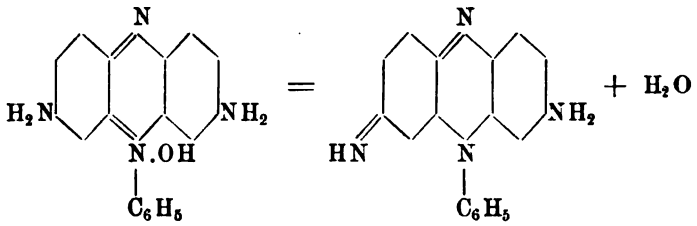
Das Aposafranin tauscht durch Erhitzen mit Wasser die Imidgruppe gegen Sauerstoff aus und geht in Aposafranon (Jaubert's Safranon, S. 1535 f.) über:



Aposafranon [3]).

[1]) Inzwischen haben O. Fischer und E. Hepp mitgetheilt, daß die Safraninbasen aus den Salzlösungen durch kohlensäurefreies Alkali ausgeschieden werden und mit Aether, Methylal u. s. w. extrahirbar sind [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2284 (1895)]. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2283 (1895). — [3]) Kürzlich bewirkten F. Kehrmann u. H. Bürgin eine Synthese des Aposafranons durch Erhitzen von Dinitrophenyl-o-Amidodiphenylamin mit Benzoësäure [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1819 (1896)].

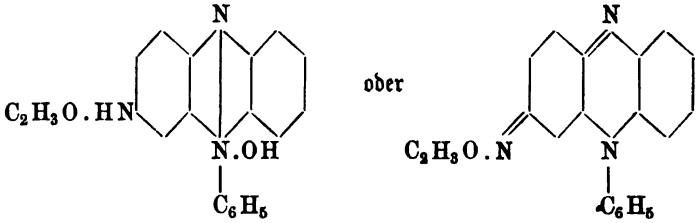
Den Ausführungen Jaubert's gegenüber hält F. Kehrmann[1]) an der Ammoniumnatur der Safranine fest, welche nach seiner Meinung in den Salzen unzweifelhaft besteht. Die Neigung der freien Base zur Wasserabspaltung (s. oben S. 1541) führt er darauf zurück, daß sich im Phenosafranin eine Amidogruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff befindet, und in Folge dessen „das unzweifelhaft existenzfähige orthochinoide Azoniumhydrat dieser starken Base" beim Erhitzen unter Wasserverlust in die parachinoide Anhydridform sich umlagern kann. Er bringt diesen Uebergang durch die folgende Formelgleichung zum Ausdruck:



Phenosafraninbase, o-chinoide Ammoniumform — Phenosafraninbase, p-chinoide Anhydridform.

O. Fischer und E. Hepp[2]) hielten diese Auffassung für unhaltbar und haben sich auch ihrerseits für die Anschauungsweise Jaubert's ausgesprochen.

Dagegen hat R. Nietzki neuerdings wieder sehr entschieden den stark basischen Charakter der Safranine zu Gunsten der Ammoniumformel betont[3]). Insbesondere hebt er die starke Basicität des Diacetylsafranins hervor, welche sich in keiner Weise mit der Chinonimidformel in Einklang bringen lasse. — Auch die Eigenschaften des Acetylaposafranins, welchem, je nachdem man sich für die eine oder andere Ansicht entscheidet, eine der beiden Formeln

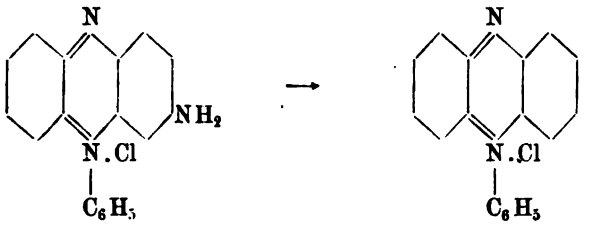


zukommt, hält Nietzki mit der chinoiden Auffassung für unvereinbar.

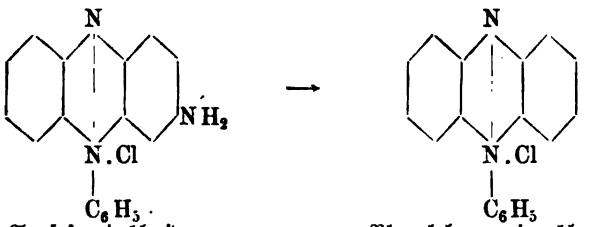
Die so lebhaft discutirte Frage, ob den Safraninen die Ammonium- oder die Chinonimidformel zukommt, ist endlich in allerletzter Zeit — während diese Blätter bereits im Druck waren — durch F. Kehrmann zur Entscheidung gebracht worden, und zwar im Sinne der Ammoniumformel[4]). Es gelang ihm, in dem Aposafraninchlorid eine Amidogruppe nachzuweisen, indem er es

[1]) Liebig's Ann. 290, 257 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 361 (1896). — [3]) Ibid. 29, 1445 (1896); vergl. O. Fischer, ibid. 29, 1870 (1896). — [4]) Ibid. 29, 2316, 2967 (1896); vergl. R. Nietzki, ibid. 29, 2771 (1896).

durch Diazotirung in schwefelsaurer Lösung und darauf folgende Behandlung mit Alkohol in ein Phenylphenazoniumchlorid überführen konnte. Dieser Abbau läßt sich nur im Sinne der Ammoniumformel erklären:

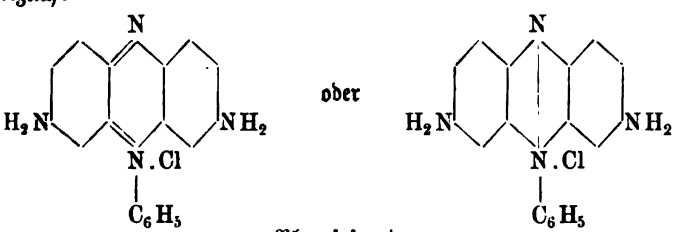


oder



Aposafraninchlorid Phenylphenazoniumchlorid

und folglich:



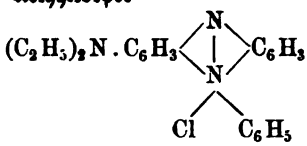
Phenosafranin.

Die am Stickstoff alkylirten Derivate des Phenosafranins, welche in der Discussion über die Constitutionsfrage eine Rolle gespielt haben, wurden theilweise schon erwähnt (S. 1532). Das Monoäthylphenosafranin[1]), $C_{18}H_{14}N_4(C_2H_5)Cl$, ebenso wie die Dimethyl- und Diäthylphenosafranine[2]), $C_{18}H_{13}N_4(CH_3)_2Cl$ bezw. $C_{18}H_{13}N_4(C_2H_5)_2Cl$, welche anscheinlich alle in je zwei isomeren Modificationen auftreten, sind rothe Farbstoffe von Safraninchaarakter. — Tetramethyl-[3]) und Tetraäthylphenosafranin[4]), $C_{18}H_{11}N_4(CH_3)_4Cl$ bezw. $C_{18}H_{11}N_4(C_2H_5)_4Cl$, erhalten durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. Dialkyl-p-Phenylendiamin, 1 Mol. Dialkylanilin und 1 Mol. Anilin, sind violette, stark fluoresirende Farbstoffe.

---

[1]) W. Schweitzer, l. c. — [2]) R. Nietzki, l. c. — [3]) R. Bindschedler, l. c. — [4]) R. Nietzki, l. c.

Der Aethylkörper



$$(C_2H_5)_2N.C_6H_3\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3.N(C_2H_5)_2 = C_{26}H_{31}N_4Cl$$

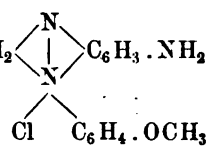
wird von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. fabricirt und als „Amethystviolett" in den Handel gebracht.

Die im Benzolkern alkylirten, wahren Homologen des Phenosafranins bilden in wechselnder Menge die Bestandtheile des aus anilin- und o-toluidinhaltigen Basenmischungen bereiteten technischen Safranins. Vermuthlich sind darin die Körper $C_{19}H_{17}N_4Cl$, $C_{20}H_{19}N_4Cl$ und $C_{21}H_{21}N_4Cl$ enthalten. Den letzteren Körper stellten A. W. Hofmann und A. Geyger (s. oben) aus reinem o-Toluidin dar.

Homologe Safranine wurden ferner noch von R. Nietzki[1]) dargestellt, in der Absicht, für die Azinnatur der Gruppe einen Beweis zu liefern. Die Annahme derselben führt zu der Folgerung, daß aromatische Amine, in welchen beide Orthostellen gegenüber der Amidgruppe substituirt sind, der Safraninbildung nicht fähig sein können. Der Versuch hat dies in der That bestätigt, insofern das Amido-m-Xylol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3$ und das Mesidin, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{C}H_3$ kein Safranin lieferten; das Ergebniß war aber kein entscheidendes, da die Safraninbildung auch bei einigen Basen ausblieb, welche der Bedingung nicht entsprechen; so z. B. bei dem Amido-p-Xylol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3$ und dem symmetrischen Amido-m-Xylol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$, obwohl im ersteren eine, im letzteren sogar beide o-Stellungen frei sind.

Von anderen Farbstoffen der Safraninreihe seien hier nur noch kurz erwähnt:

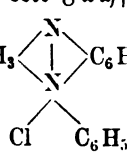
Safranisol,



$$NH_2(CH_3O)C_6H_2\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3.NH_2 = C_{20}H_{19}N_4O_2Cl,$$

erhalten durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. o-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$[2]). Es färbt gelber als Safranin, auf Seide mit Fluorescenz, ist aber nicht mehr im Handel.

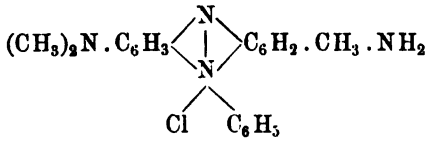
Methylenviolett oder Fuchsia,



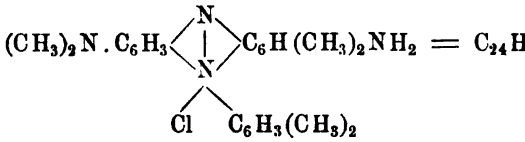
$$(CH_3)_2N.C_6H_3\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3.NH_2 = C_{20}H_{19}N_4Cl$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3163 (1886). — [2]) Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. Nr. 24229 vom 27. October 1882.

entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-p-Phenylendiamin und Anilin[1]); in analoger Weise wird aus Dimethyl-p-Phenylendiamin mit Anilin und Tolnidin die als Clematin bezeichnete homologe Verbindung erhalten[2]):

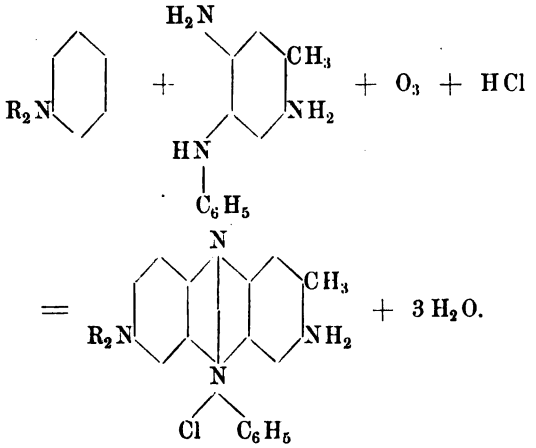


Giroflé oder Tannin-Heliotrop,



aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und salzsaurem m- und salzsaurem p-Xylidin (Durand, Huguenin u. Co. in Basel). Es färbt tannirte Baumwolle rothviolett.

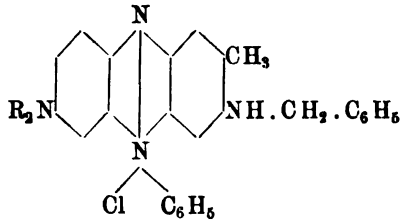
Dem oben angeführten Methylenviolett schließt sich offenbar eine Reihe rother bis violetter Azinfarbstoffe an, welche die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) durch gemeinsame Oxydation geeigneter Alphyltriamidotoluole mit parafreien Monaminen erhalten haben. Ihre Bildung entspricht vermuthlich z. B. der Gleichung:



Dieselben Farbstoffe entstehen durch Condensation von Nitrosobasen mit Amidotolylphenylamin, $H_2N.CH_3.C_6H_3.NH.C_6H_5$ u. s. f. An Stelle der

[1]) R. Bindschedler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 208 (1880); 16, 869 (1883); R. Nietzki, ibid. 16, 464 (1883); G. Körner u. K. Schraube (s. oben S. 1533); G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 183. — [2]) G. Schultz, ibid. — [3]) D. R.-P. Nr. 81963 vom 11. Mai 1894; Nr. 84442 und Nr. 84504 vom 3. November 1894; Nr. 84992 und Nr. 84993 vom 19. März 1895; Nr. 87975 vom 8. Mai 1895.

Nitrosoverbindungen können auch p-Amidoazoverbindungen oder Chinonimide der Benzol- oder Naphtalinreihe verwendet werden u. s. f. Ersetzt man bei diesen Umsetzungen die Alphyltriamidotoluole durch deren Benzylderivate, so erhält man die entsprechenden benzylirten Farbstoffe:



welche sich den nicht benzylirten Producten hinsichtlich der Licht- und Alkaliechtheit anschließen, ihnen aber an Feuer bedeutend überlegen sein sollen.

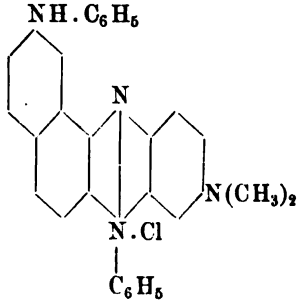
Azingrün, $(CH_3)_2N.C_6H_3\langle N(Cl)N(C_6H_5)\rangle C_{10}H_5.NHC_6H_5 = C_{30}H_{25}N_4Cl$,

entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf 2,6-Diphenylnaphtylendiamin, $C_{10}H_6(NHC_6H_5)_2$ [1]). Färbt tannirte Baumwolle dunkelgrün.

Baseler Blau,

$(CH_3)_2N.C_6H_3\langle N(Cl)N(C_6H_4.CH_3)\rangle C_{10}H_5.NH.C_6H_4.CH_3 = C_{32}H_{29}N_4Cl$,

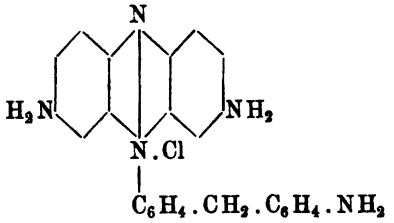
wird ähnlich der vorigen Verbindung aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 2,7-Ditolylnaphtylendiamin erhalten [2]). Färbt tannirte Baumwolle blau. Dem ersten Gliede dieser Reihe ist die aufgelöste Formel



zu ertheilen.

[1]) A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H., D. R.-P. Nr. 54087 vom 24. December 1889. — [2]) L. Durand u. Huguenin, D. R.-P. Nr. 40886 vom 23. September 1886.

Eigenthümliche, als Safrosaniline bezeichnete Farbstoffe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. Indamin — bezw. des zur Indaminbildung erforderlichen Gemenges von 1 Mol. eines aromatischen p-Diamins und eines Amins mit unbesetzter p-Stelle — und 1 Mol. Diamidodiphenylmethan oder dessen Homologen in salzsaurer wässeriger Lösung. Es dürfte ihnen beispielsweise die Formel



zukommen. Es sind rothe bis violette basische Farbstoffe, welche mit den eigentlichen Safraninen Aehnlichkeit haben, diese aber an Seifen- und Sodaechtheit weit übertreffen. Zugleich besitzen sie eine bemerkenswerthe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Endlich ist hier noch anzuführen, daß die Diazoverbindungen der Safranine sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren u. dergl. zu Azofarbstoffen combiniren lassen[2]). Die Combinationen mit den nicht sulfurirten Naphtolen besitzen, offenbar durch den Einfluß der Ammoniumgruppe, stark basischen Charakter. Bei der üblichen Kuppelung in alkalischer Lösung entstehen zunächst wasserunlösliche Verbindungen, welche dann durch Behandeln mit Säuren in wasserlösliche Salze übergeführt werden. Läßt man Diazosafranin mit β-Naphtol in Gegenwart von Essigsäure oder Kohlensäure zusammentreten, so erhält man, im Gegensatze zu der Kuppelung in alkalischer Lösung, direct wasserlösliche Producte. Der β-Naphtolfarbstoff wird seit einiger Zeit von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen Indoinblau in den Handel gebracht. Die verschiedenen Marken werden theils auf tannirter Baumwolle, unter Mitanwendung von Alaun, theils auf ungebeizter Baumwolle verwendet. Die Färbungen gleichen denen des Indigblaus und besitzen einen hohen Grad von Echtheit. Das Indoinblau findet besonders im Kattundruck ziemlich ausgedehnte Anwendung. — Mit Amidonaphtolen werden basische schwarze Baumwollfarbstoffe gebildet (L. Cassella u. Co.); mit 2,7-Dioxynaphtalin entsteht direct ein wasserlöslicher schwarzvioletter Beizenfarbstoff für Baumwolle. Die Producte aus den isomeren Dioxy-

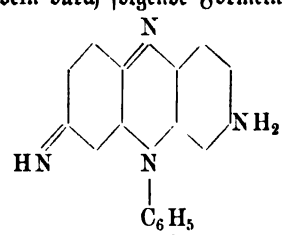
[1]) D. R.-P. Nr. 89001 vom 17. December 1895. — [2]) Leipziger Anilinfabrik, Beyer u. Kegel in Lindenau bei Leipzig, D. R.-P. Nr. 38310 vom 23. September 1885. Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 61692 vom 20. März 1891; Nr. 85690 vom 30. Juni 1894. L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. Nr. 78875 vom 26. November 1893; Nr. 85932 vom 12. Februar 1895. Gesellsch. f. chem. Industrie in Basel, D. R.-P. Nr. 83312 vom 26. Januar 1895.

naphtalinen sind in Wasser unlöslich. Die Eigenschaft der Beizenfärbung bei dem Körper aus 2,7-Dioxynaphtalin erscheint auffallend in Rücksicht auf die Stellung der OH-Gruppen.

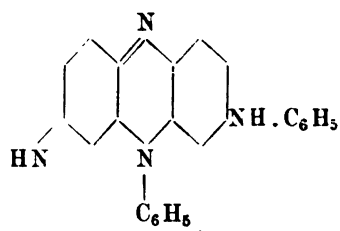
Den Safraninen nahe stehen die durch Oxydation primärer Amine gebildeten Mauveïne. Der älteste Vertreter dieser Gruppe, kurz Mauveïn genannt, wurde von W. H. Perkin im Jahre 1856 aus toluidinhaltigem Anilin dargestellt; es war der erste Anilinfarbstoff, und ist insofern von historischem Interesse; seine Anwendungen sind seit der Entdeckung der violetten Rosanilinderivate nur noch sehr beschränkt. Dem Chlorhydrat wird die Formel $C_{27}H_{25}N_4Cl$ zugeschrieben. — Durch Oxydation von reinem Anilin erhielt Perkin das „einfachste Mauveïn", von ihm als Pseudomauveïn bezeichnet; seine Zusammensetzung wurde bis vor Kurzem durch die Formel $C_{24}H_{21}N_4Cl$ ausgedrückt. Dieser Körper wurde nun vor mehreren Jahren von O. Fischer und E. Hepp [1]) auf einem neuen synthetischen Wege erhalten und zugleich — entsprechend dem ihm analogen Phenosafranin — mit dem Namen Phenomauveïn belegt. Das von den Genannten entdeckte p-Nitrosoanilin, $C_6H_4.NO.NH_2$ gab mit salzsaurem Anilin in neutraler Lösung kleine Mengen Phenosafranin und daneben ein „violettes Indulin". Nach analogem Verfahren wurde aus Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4.NO.NH.C_6H_5$, und Anilin das Phenomauveïn erhalten.

Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge hat nun die Thatsache ergeben, daß das wasserlösliche, früher als violettes Indulin bezeichnete Product der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin ebenfalls identisch ist mit Phenomauveïn [2]). Die Base desselben bildet aus Benzol kleine, bronzeglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 246° und hat die Formel $C_{24}H_{18}N_4$. Sie enthält also zwei Wasserstoffatome weniger, als früher angenommen; außerdem ist sie sauerstofffrei, und kann also keine Hydroxylgruppe enthalten, resp. ist sie keine Ammoniumbase.

Die Mauveïne werden schon seit längerer Zeit zu den Safraninen gezählt, insbesondere war man geneigt, sie als phenylirte Safranine aufzufassen [3]). Nimmt man für die freien Safraninbasen selbst die chinoide Constitution an, so ist die Beziehung zwischen dem einfachsten Safranin und dem einfachsten Mauveïn durch folgende Formeln gegeben:



Phenosafraninbase

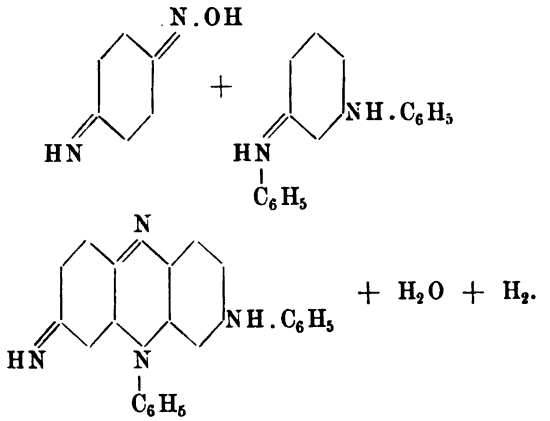


Phenomauveïnbase.

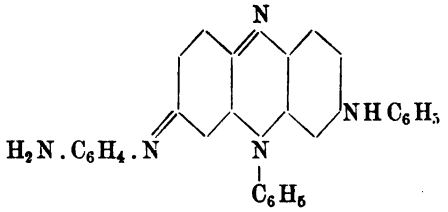
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 2620 (1888). — [2]) Ibid. 26, 1194 (1893). — [3]) R. Nietzki, Organische Farbstoffe, 1. Aufl. (1889), S. 163.

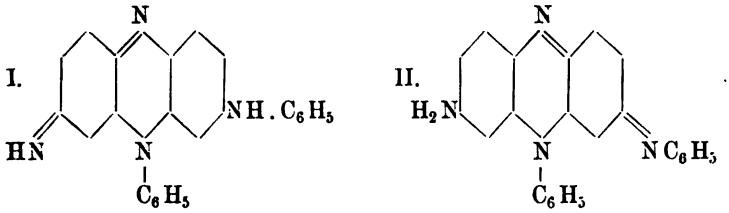
Diese Anschauung ist mit den eben erwähnten Synthesen des Phenomauveïns sehr wohl vereinbar; sie wurde ferner durch eine neue Synthese bestätigt [1]). Läßt man Nitrosoanilin und Diphenyl-m-Phenylendiamin in alkoholisch salzsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken, so entsteht ein rothvioletter Farbstoff, welcher zunächst für ein Indulin gehalten [2]), später aber als identisch mit Phenomauveïn erkannt wurde [3]). Man kann die Reaction folgendermaßen formuliren:



Der in der Gleichung figurirende Wasserstoff dürfte sich nicht frei entwickeln, sondern eine entsprechende Menge Nitrosoanilin zu p-Phenylendiamin reduciren. — Bei der Reaction bildet sich noch ein zweiter Farbstoff:



Für das Phenomauveïn haben übrigens O. Fischer und E. Hepp außer der obigen Formel noch eine zweite erörtert:

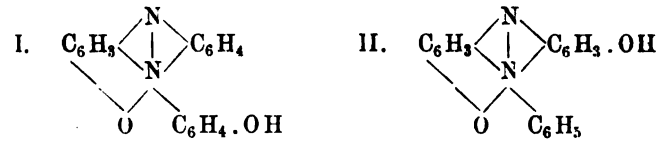


Beide Formeln sind tautomer; doch ließ sich in dem Phenomauveïn eine primäre Amidogruppe nicht nachweisen, wonach die Formel I. den Vorzug verdienen

[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Liebig's Ann. 272, 314 (1892). — [2]) l. c. — [3]) Liebig's Ann. 286, 202 (1895).

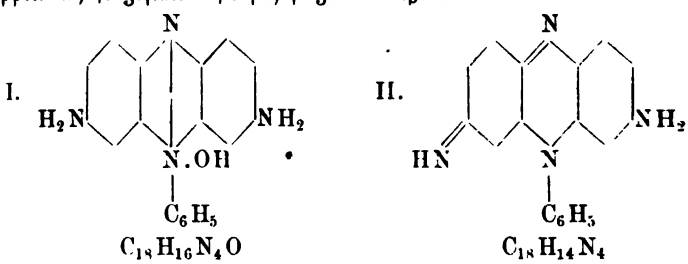
mit den aus Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin und secundären β-Naphtylaminbasen erhaltenen Körpern wurde bereits hingewiesen (s. oben S. 1539 f.).

Durch anhaltendes Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge entsteht das bereits oben erwähnte Safranol[1]). R. Nietzki ertheilte demselben die Formel I,



wonach es sich von dem unsymmetrisch constituirten Phenosafranin durch Austausch der NH_2-Gruppen gegen OH und Abspaltung von Wasser ableiten würde[2]). Nach Erledigung der Safraninfrage im Sinne der symmetrischen Formulirung wäre dann dem Safranol die Formel II zu ertheilen. Der Körper besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften; in Alkalien löst er sich mit tief carminrother Farbe. Er bildet ein rothes Acetylderivat, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

In jüngster Zeit ist von G. F. Jaubert[3]) die Frage discutirt worden, ob die Safranine Ammoniumbasen sind, wie man bisher mit Nietzki annimmt, oder ob ihnen nicht eine chinoide Constitution zuzuschreiben ist. Diese beiden Auffassungen bedingen eine Differenz in der Zusammensetzung um die Elemente des Wassers; nimmt man die symmetrische Vertheilung der Amidogruppen an, so gestalten sie sich folgendermaßen:



Für die Ammoniumformel (I) sind besonders die folgenden Gründe geltend gemacht worden:

1. Die Safraninbase läßt sich aus den Lösungen ihrer Salze nicht durch Alkalien abscheiden (s. oben S. 1540), woraus auf einen besonders stark basischen Charakter derselben geschlossen wurde. Der Träger desselben wurde eben in der supponirten Ammoniumgruppe gesucht.

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure sollen nach einander zwei Diazoverbindungen entstehen, woraus auf die Anwesenheit zweier Amidgruppen im Safraninmolecül geschlossen wurde.

---

[1]) R. Nietzki u. R. Otto, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1593 (1888). — [2]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 213. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 508, 1578 (1895).

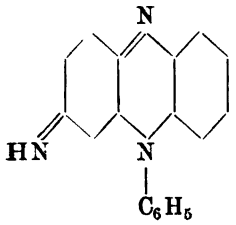
Dem gegenüber vertritt Jaubert die Chinonformel (II) mit folgenden Argumenten:

1. Durch Diazotirung konnte in den Safraninen bestimmt nur eine Amidgruppe nachgewiesen werden. Das durch Eliminirung einer Amidgruppe aus dem Safranin entstehende Aposafranin (von Jaubert Safranid genannt) läßt sich überhaupt nicht diazotiren.

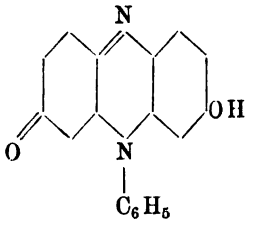
2. Die besonders starke Basicität der Safraninbase, welche für deren Auffassung als Ammoniumbase geltend gemacht wird, ist nicht vorhanden. Daß sie durch Alkalien nicht ausgefällt wird, beruht nur auf ihrer Leichtlöslichkeit [1]); das elektrische Leitvermögen des Chlorhydrats in wässeriger Lösung, welches von Miolati im Vergleich mit demjenigen des p-Fuchsins, des Methylenblau und des Acridingelb bestimmt wurde, ergiebt normale Dissociation und schließt sich durchaus dem der genannten Farbstoffe an.

3. Die Analysen von R. Nietzki und R. Otto beweisen die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ für die Safraninbase nicht mit genügender Schärfe (s. oben S. 1540). Das dem Safranin nahe verwandte Safranol ist auch wasserfrei.

Dasselbe haben kürzlich O. Fischer und E. Hepp für die Aposafraninbase bewiesen [2]). Dem Safranol und dem Aposafranin kommen hiernach die folgenden Formeln zu:

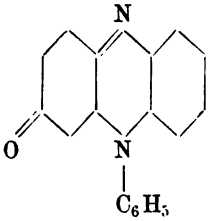


Aposafranin



Safranol.

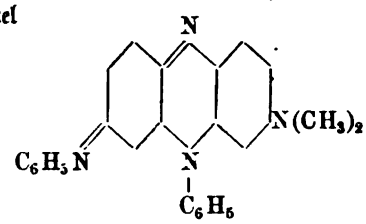
Das Aposafranin tauscht durch Erhitzen mit Wasser die Imidgruppe gegen Sauerstoff aus und geht in Aposafranon (Jaubert's Safranon, S. 1535 f.) über:



Aposafranon [3]).

[1]) Inzwischen haben O. Fischer und E. Hepp mitgetheilt, daß die Safraninbasen aus den Salzlösungen durch kohlensäurefreies Alkali ausgeschieden werden und mit Aether, Methylal u. s. w. extrahirbar sind [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2284 (1895)]. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2283 (1895). — [3]) Kürzlich bewirkten F. Kehrmann u. H. Bürgin eine Synthese des Aposafranons durch Erhitzen von Dinitrophenyl-o-Amidodiphenylamin mit Benzoësäure [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1819 (1896)].

Dem Indazin nahe verwandt ist eine Reihe von Farbstoffen, welche die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [1]) erhält, indem sie unsymmetrisch alkylirte p-Diamine oder deren Sulfosäuren mit secundären Aminen zunächst zu Indaminen oxydirt, und diese dann mit primären Aminen weiter oxydirt. So wird aus p-Amidodimethylanilin, Diphenylamin und Anilin ein blauvioletter Farbstoff erhalten, welcher in Wasser löslich ist und tannirte Baumwolle alkali-, säure- und lichtecht färbt. Nach seiner Bildung dürfte ihm die Formel



zu ertheilen sein, wonach er mit dem Indazin identisch wäre.

Ein Homologes des Indazins ist das Metaphenylenblau B aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Di-o-Tolyl-m-Phenylendiamin [2]); während durch Einwirkung desselben Nitrosokörpers auf Disulfosäuren des β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamins das sogenannte Naphtazinblau erhalten wird [3]).

Zu den Safraninen gehört ferner ohne Zweifel das schon seit vielen Jahren bekannte Naphtalinrosa oder Magdalaroth (dieses Werk, S. 364). Dasselbe wird technisch durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$ und salzsaurem α-Naphtylamin mit geringer Ausbeute gewonnen. Es wurde zuerst von A. W. Hofmann [4]) untersucht und von ihm als ein Indulin der Naphtalinreihe aufgefaßt. R. Nietzki und P. Julius [5]) haben indessen die wahre Zusammensetzung des Farbstoffs festgestellt, denselben aber gleichzeitig als ein Safranin bezeichnet.

Ueber die Fabrikation des Magdalaroth machte O. Mühlhäuser [6]) einige Mittheilungen, welche insofern von historischem Interesse sind, als sie ein charakteristisches Bild von den primitiven Mitteln geben, mit welchen die Farbenindustrie sich früher behelfen mußte. — Von den Eigenschaften dieses schönen Farbstoffs sei hier nur kurz angeführt, daß seine Salze grün schillernde Krystalle bilden; die alkoholische Lösung derselben zeigt eine prachtvoll gelbrothe Fluorescenz. Sie färben Seide rosa mit schwacher Fluorescenz, finden aber wegen ihres hohen Preises (in Folge der geringen Ausbeute bei der Darstellung) nur beschränkte Anwendung.

Die Constitution des Magdalaroth ist durch O. Fischer und E. Hepp [7]) aufgeklärt worden, und zwar im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Nitroso- bezw. Azoverbindungen der Naphtalinreihe auf aroma-

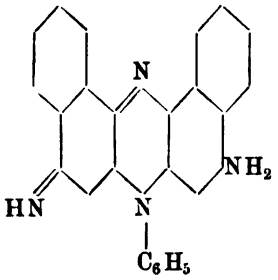
[1]) D. R.-P. Nr. 84337 vom 25. September 1894. — [2]) G. Schultz, Tabell. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 184. — [3]) Ibid. S. 186. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 2, 374, 412 (1869); 5, 472 (1872). — [5]) Ibid. 19, 1365 (1886). — [6]) Chem.-Ztg. 1893, S. 497. — [7]) O. Fischer u. E. Hepp Liebig's Ann. 272, 331 (1892). Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. Nr. 62179 vom 26. März 1891; Nr. 63181 vom 22. Juli 1891.

tische Amine. Durch Erhitzen von z. B. 1 Thl. Nitroso-β-Naphtylamin, $C_{10}H_6.NO.NH_2$ (oder $HN=C_{10}H_6=N.OH$) mit 2 Thln. salzsaurem α-Naphtylamin und 10 Thln. Anilin auf 100° entstehen zwei werthvolle Farbstoffe, welche als Naphtylviolett bezw. Naphtylblau bezeichnet worden sind. Das Naphtylblau entsteht bei dieser Umsetzung als Hauptproduct, Naphtylviolett dagegen nur in untergeordneter Menge. — Beide Farbstoffe werden auch durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin erhalten, und in Form ihrer Sulfosäuren in den Handel gebracht. Sie geben besonders auf Seide schöne Färbungen, welche sich durch eine starke rothe Fluorescenz auszeichnen.

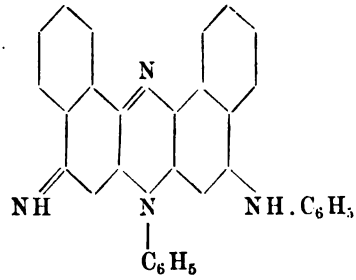
Die Base des Naphtylblau entsteht nach dem oben citirten Patente Nr. 63181 auch durch Condensation von 2 Mol. Benzolazo-α-Phenylnaphtylamin, $C_6H_5.N=N.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. Der Proceß wird durch Erhitzen des Azokörpers mit Phenol herbeigeführt. Bei demselben muß offenbar 1 Mol. Anilin und ein zweites Atom Stickstoff als Ammoniak abgespalten werden.

Durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Phenol erhielten dann O. Fischer und E. Hepp[1]) einen neuen als Naphtylroth bezeichneten Farbstoff, welcher in seiner Farbwirkung und Fluorescenz eine täuschende Aehnlichkeit mit dem Magdalaroth zeigt. — Erhitzt man aber Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N=N.C_{10}H_6.NH_2$ mit Phenol, so erhält man das Magdalaroth selbst. Die Ausbeute an beiden Farbstoffen ist ziemlich gering.

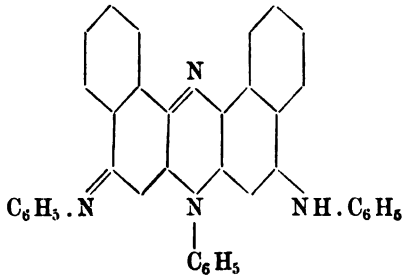
Nach O. Fischer und E. Hepp ist die Constitution des Naphtylroth, Naphtylviolett und Naphtylblau durch die folgenden Formeln auszudrücken:



Naphtylroth



Naphtylviolett



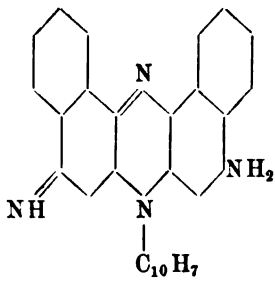
Naphtylblau.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2235 (1893).

Hiernach ist das Naphtylroth das Anfangsglied der Reihe, das Naphtylviolett ein einfach phenylirtes, das Naphtylblau ein zweifach phenylirtes Naphtylroth, und die hier zu Tage tretende Farbenscala entspricht vollkommen den in anderen ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen. So geht auch das rothe Fuchsin in Folge der Einführung von Phenylresten in seine basischen Gruppen durch Violett schließlich in das blaue Triphenylrosanilin über.

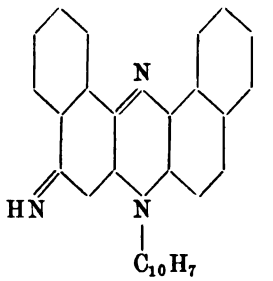
Das Naphtylblau kommt in Form einer Sulfosäure unter dem Namen Walkblau in den Handel. Das Natriumsalz ist ein bronzefarbenes Pulver, welches mit Chrom präparirte Wolle blau färbt [1]).

Dem Magdalaroth ist eine dem Naphtylroth entsprechende Constitution zuzuschreiben, welche in der folgenden Formel ihren Ausdruck findet:



Nach dieser Auffassung sind Naphtylroth und Magdalaroth wahre Safranine; das letztere kann geradezu als das Safranin der Naphtalinreihe — Naphtosafranin — bezeichnet werden, während das Naphtylroth als ein gemischtes Phenonaphtosafranin erscheint. Naphtylviolett ist ein phenylirtes Safranin, gehört also zu den Mauveïnen; und das Naphtylblau ist ein auch in der Imidgruppe phenylirtes Mauveïn, wonach es genau dem oben erwähnten Phenylmauveïn entspricht.

Nach G. Schultz [2]) enthält das Magdalaroth des Handels außer dem salzsauren Salze der obigen Base, $C_{30}H_{21}N_4Cl$ noch das Salz $C_{30}H_{20}N_3Cl$, dessen Base formulirt wird

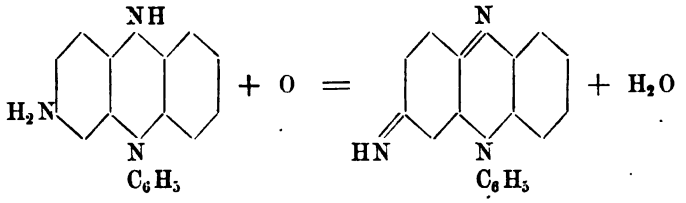


wonach dieselbe als das Aposafranin der Naphtalinreihe zu bezeichnen wäre.

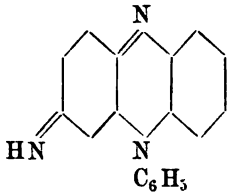
---

[1]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 186. — [2]) Ibid.

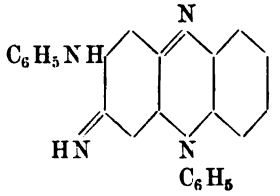
Es bildet sich also Anilidoaposafranin neben Hydroaposafranin; letzteres wird aber durch den Sauerstoff der Luft schnell in Aposafranin zurückverwandelt:



welches dann seinerseits weiter anilirt wird. Hiernach ist der früher als „einfachstes Indulin" aufgefaßte Körper ein Anilidoaposafranin, und die ihm früher zugeschriebene Formel kommt dem Aposafranin selbst zu:

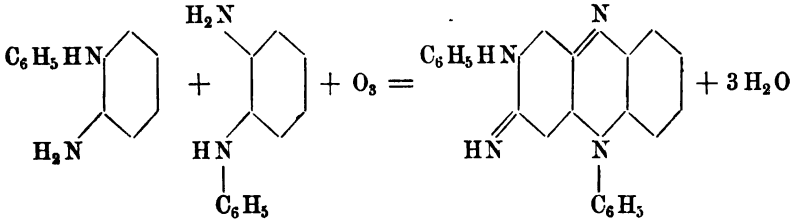


Aposafranin



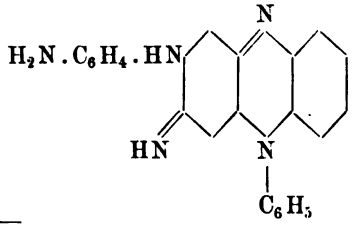
Anilidoaposafranin
(früher „einfachstes Indulin").

Das Anilidoaposafranin bildet sich auch bei vorsichtiger Oxydation des o-Amidodiphenylamins [1]):



2 Mol. o-Amidodiphenylamin — Anilidoaposafranin.

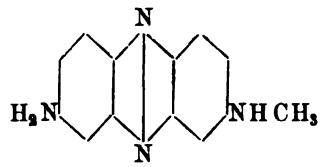
Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Aposafranin erhielten O. Fischer und E. Hepp [2]) ein amidirtes Benzolindulin:



[1]) O. Fischer u. O. Heiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 378 (1893); O. Fischer u. A. Dischinger, ibid. 29, 1602 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 366 (1896).

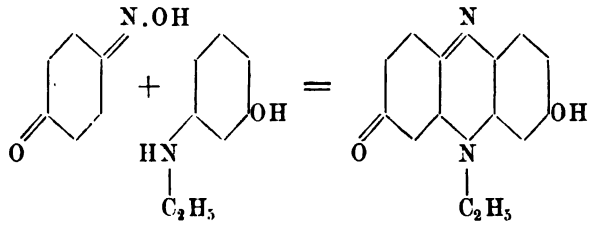
Das Methotolusafranin färbt ponceauroth und besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Safranine. Das homologe Aethotolusafranin entsteht in entsprechender Weise.

Die Darstellung des einfachsten „Methosafranins" aus p-Phenylendiamin und Monomethyl-m-Phenylendiamin gelang nicht, weil das p-Phenylendiamin in die p-Stellung zur substituirten Amidogruppe eingreift, wodurch ein methylirtes Phenylenroth:

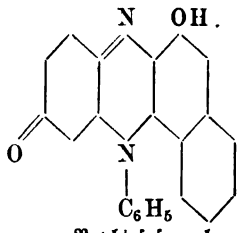


gebildet wird. Bei dem homologen Monomethyl-m-Toluylendiamin ist diese Stelle durch die Methylgruppe besetzt, daher der Proceß in diesem Falle einen anderen Verlauf nimmt.

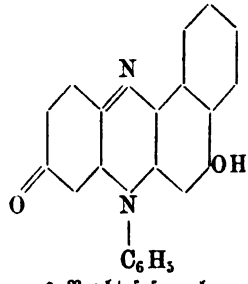
Aus Nitrosophenol und dem Monoäthyl-m-Amidophenol wurde Aethosafranol erhalten:



Wie in anderen Fällen wird der abgespaltene Wasserstoff eine entsprechende Menge Nitrosophenol zu p-Amidophenol reduciren. — Aus Nitrosophenol und m-Oxyphenyl-α- bezw. -β-Naphthylamin, $C_6H_5 . NH . C_{10}H_6 . OH$ entstehen die beiden Naphtosafranole. Dieselben gehören zu den wahren Safraninen und sind nach ihrer Bildung zu formuliren:



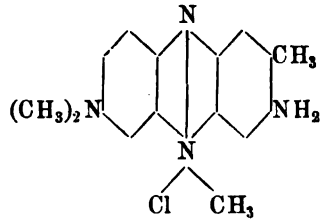
α-Naphtosafranol



β-Naphtosafranol.

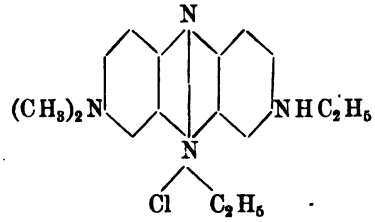
Den am Azinstickstoff alkylirten Safraninen ist auch eine Reihe von Farbstoffen zuzurechnen, welche die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. durch Einwirkung von Nitrosodimethyl-

anilin auf alkylirte m-Diamine erhalten haben [1]). Mittelst des m-Amidodimethyl-p-Toluidins, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}(CH_3)_2$ entsteht so zunächst ein grünes Indamin, welches beim Erwärmen unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen fuchsinrothen basischen Azinfarbstoff:



übergeht; aus Nitrosodiäthylanilin erhält man einen etwas blaueren Farbstoff. Die Producte sollen hauptsächlich zum Färben und Bedrucken tannirter Baumwolle dienen. Wie die Formel zeigt, sind dieselben als unsymmetrisch alkylirte Methotolusafranine aufzufassen.

Hierher gehört auch das Echtneutralviolett B von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [2]) aus Nitrosodimethylanilin und symmetrischem Diäthyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_4(NHC_2H_5)_2$:



Nach einem kürzlich veröffentlichten Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) lassen sich die Safranine durch Erhitzen mit aromatischen Diaminen in indifferenten Lösungsmitteln unter Druck zu violetten bis blauen basischen Farbstoffen condensiren. Als verwendbar werden die Producte aus am Stickstoff alkylirten Safraninen einerseits, und Diamidodiphenylmethan nebst seinen Homologen m- und p-Phenylendiamin andererseits genannt.

Induline [4]).

Auf dem Gebiete der Induline [5]) waren in der letzten Zeit, sowohl in theoretischer als praktischer Hinsicht, hervorragende Fortschritte zu verzeichnen.

---

[1]) D. R.-P. Nr 69188 vom 15. August 1891; Nr. 80758 vom 6. September 1894; Nr. 85231 vom 2. November 1892; Nr. 85232 vom 21. December 1892; Nr. 87560 vom 5. Mai 1895; Nr. 89659 vom 15. September 1895. — [2]) D. R.-P. Nr. 59063 vom 29. November 1890; P. Friedlaender, Theerfarbenfabrikation 3, 396. — [3]) D. R.-P. Nr. 86971 vom 19. September 1895. — [4]) Auch für diesen Abschnitt gilt die Anmerkung auf S. 1529. — [5]) Dieses Werk, S. 737.

Diese Farbstoffe entstehen entweder durch Oxydation aromatischer Amine und treten in Folge dessen auch als Nebenproducte in der Fuchsinschmelze auf; oder man stellt sie dar durch Erhitzen von Amidoazokörpern mit den Salzen der aromatischen Amine. Als einfachster Vertreter galt das von A. W. Hofmann und Geyger[1]) vor 25 Jahren untersuchte Azodiphenylblau, technisch als Indulin B bezeichnet, welchem die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ und die Bildungsgleichung:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NH_2 + C_6H_5 . NH_2 . = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3$$

zugeschrieben wurde. — Wird dieser Körper mit Anilin gekocht, so geht er, unter Aufnahme weiterer Anilinreste, in immer blauere Producte über, unter denen besonders ein Körper von der Formel $C_{30}H_{23}N_5$ als Indulin 3 B und ein weiterer $C_{36}H_{27}N_5$ als Indulin 6 B zu nennen ist.

Der durch Oxydation des Anilins entstehende violettblaue Farbstoff ist vermuthlich mit dem Azodiphenylblau identisch; man formulirte diese Bildungsweise durch folgende Gleichung:

$$3\,C_6H_5 . NH_2 + O_3 = 3\,H_2O + C_{18}H_{15}N_3.$$

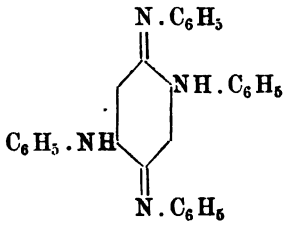
Die Anwendung dieser Körper in der Färberei ist dadurch erheblich erschwert, daß sie in Wasser vollkommen unlöslich sind; sie werden deshalb vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Sulfosäuren benutzt. Indessen sind seit einiger Zeit auch an und für sich in Wasser lösliche Induline bekannt. Nach Caro[2]) bildet sich ein solches durch Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit ganz neutralem salzsaurem Anilin, aber diese Beobachtung blieb wohl ohne technische Consequenz. Dagegen erhielten Dahl u. Co. in Elberfeld[3]) wasserlösliche Induline durch Verschmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin und anderen p-Diaminen; auch können die spritlöslichen Induline noch nachträglich durch Schmelzen mit p-Diaminen in wasserlösliche Farbstoffe umgewandelt werden[4]). Eine beträchtliche Anzahl von Patenten wurde auch von anderer Seite auf die Darstellung von Gliedern dieser Reihe genommen.

Während so in praktischer Beziehung erhebliche Neuerungen auf dem Indulingebiete auftauchten, war man bis vor Kurzem über die Constitution dieser Verbindungen nahezu völlig im Unklaren. Man wußte, daß sie durch Oxydation meist unter Bildung von Chinon zerstört werden; und eine interessante Beobachtung von Witt ließ auf die Anwesenheit eines Diphenylaminrestes in den Indulinen schließen. Der $C_{18}H_{15}N_3$ formulirte Körper bildet sich nämlich unter anderem auch durch Erhitzen von Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 . SO_3H . N{=}N . C_6H_4 . NH . C_6H_5$ mit über-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 472 (1872). — [2]) Neues Handwörterbuch der Chemie, Art. Indulin. — [3]) D. R.-P. Nr. 36899 vom 11. März 1886, nebst mehreren Zusatzpatenten. — [4]) D. R.-P. Nr. 57346 vom 12. Juli 1890. Ein wasserlösliches Indulin haben Dahl u. Co. auch durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit Anilinöl, ohne Zusatz eines Anilinsalzes, erhalten (D. R.-P. Nr. 60426 vom 14. April 1891).

schüssigem Anilin, und zwar unter Abspaltung von Sulfanilsäure[1]). Ferner hatten Witt und Thomas[2]) als Zwischenglied der Indulinschmelze das Azophenin aufgefunden, einen Körper, welchen zuerst Kimich[3]) durch Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat erhalten hatte. Aber damals war selbst die empirische Formel dieses Körpers nicht richtig festgestellt, seine Constitution noch völlig unbekannt, und ein Schluß auf die Natur der Induline aus seiner intermediären Bildung daher nicht zu ziehen.

Es war deshalb ein bedeutungsvoller Schritt zur Erkenntniß dieser Farbstoffe, als es gelang, die Natur des Azophenins zu enthüllen. Diese aber ergab sich im Verlaufe einer umfassenden Untersuchungsreihe von O. Fischer und E. Hepp, welche die aromatischen Nitrosokörper zum Gegenstande hatte. Wie aus Nitrosophenol, so entsteht das Azophenin auch mittelst anderer Nitrosoverbindungen durch Erhitzen mit Anilin und Anilinsalzen, und wenn die aromatischen Nitrosokörper als Chinoxime aufgefaßt werden, so ergiebt sich schon hieraus eine Beziehung des Azophenins zum Chinon. Es konnte aber geradezu aus den Anilinderivaten des Benzochinons erhalten werden, und seine Constitution erwies sich schließlich entsprechend der Formel:



d. i. ein Dianilido-Chinondianilid[4]).

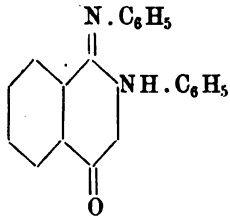
Die Lösung dieser Vorfrage führte aber zunächst noch nicht dazu, nun auch die Umsetzungsproducte des Azophenins in der Indulinschmelze aufzuklären. Es zeigte sich, daß diese Körper offenbar nicht die einfachsten Vertreter der Reihe sind, und daß dem Hofmann'schen Azodiphenylblau jedenfalls eine complicirtere Zusammensetzung zukommt, als der bis dahin angenommenen Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entspricht.

Um nun zu den Anfangsgliedern zu gelangen, schien es zweckmäßig, die Umsetzungen von Anilidochinonen zu studiren, welche dem Azophenin noch nahe stehen, aber einfacher als dieses constituirt sind. Auf diesem Wege sind O. Fischer und E. Hepp zu wichtigen Ergebnissen geführt worden, welche sie in mehreren größeren Abhandlungen niedergelegt haben[5]).

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildete ein Anilinderivat des α-Naphtochinons, das Anilidonaphtochinonanilid

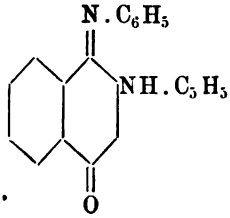
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 74 (1884). — [2]) Journ. chem. soc. 1883, p. 115; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1539 (1887). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 1028 (1875). — [4]) Ibid. 21, 676, 2617 (1888). — [5]) Liebig's Ann. 256, 233 (1890); 262, 237 (1891); 266, 249 (1891); 272, 306 (1892); 286, 187 (1895).

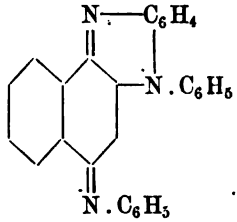


welches fast bei allen den Reactionen entsteht, die in der Benzolreihe zum Azophenin führen. Wird bei der Ausführung derselben eine höhere Temperatur angewandt, so geht dieser Körper, wie das Azophenin, in einen Farbstoff der Indulinreihe über, welcher aber — abweichend von den am längsten bekannten Indulinen — lösliche Salze von rother Farbe bildet; das salzsaure Salz färbt etwa wie blaustichiges Fuchsin. Er wurde anfangs Rosindulin, später Phenylrosindulin genannt. Die Salze der Disulfosäure sind unter der Bezeichnung Azocarmin u. s. w. schon seit längerer Zeit Handelsproduct [1]).

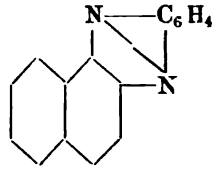
Die Bildung und die Umsetzungen des Körpers ließen deutlich erkennen, daß er ein Derivat des Naphtophenazins ist; seine Constitution und Beziehungen zu den genannten Körpern ergiebt sich aus den folgenden Formeln:



Anilidonaphtochinonanilid

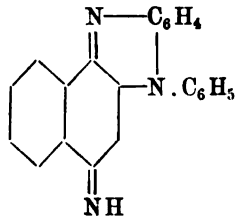


Phenylrosindulin



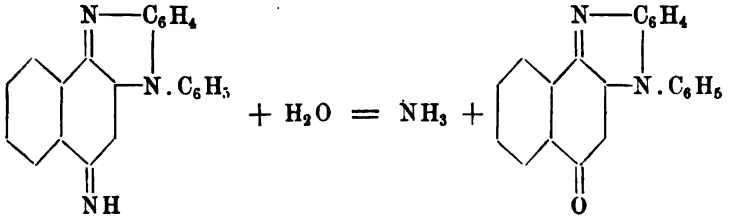
Naphtophenazin.

Das Phenylrosindulin ist aber nicht das einfachste Naphtalinderivat seiner Reihe. Es ist vielmehr erst ein Phenylderivat des Rosindulins



[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 45370 vom 6. Mai 1888; siehe ferner D. R.-P. Nr. 56843 vom 14. September 1890; Nr. 58197 vom 5. October 1890; Nr. 62191 vom 29. October 1890; Nr. 62192 vom 22. November 1890; Nr. 65894 vom 7. December 1890. Auch die Trisulfosäure kann als Farbstoff verwendet werden: siehe D. R.-P. Nr. 58601 vom 7. November 1890. Die angeführten Patente enthalten ferner eine ganze Anzahl homologer Verbindungen. — Nach einem neueren D. R.-P. Nr. 67339 vom 20. Februar 1892 entsteht das Phenylrosindulin selbst auch durch Verschmelzen von α-Nitronaphtalin mit Anilin und salzsaurem Anilin.

Dieser Körper entsteht, wenn man Benzolazo-α-Naphtylamin, $C_6H_5.N = N.C_{10}H_7.NH_2$ mit Anilin und Alkohol auf 160 bis 170° erhitzt. Salzsäure spaltet denselben bei 160 bis 180° in Ammoniak und eine sauerstoffhaltige Verbindung, das Rosindon:

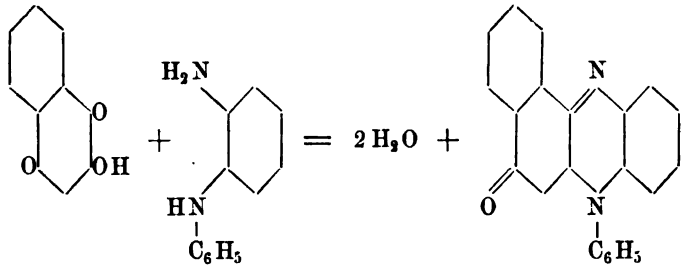


Rosindulin Rosindon [1]).

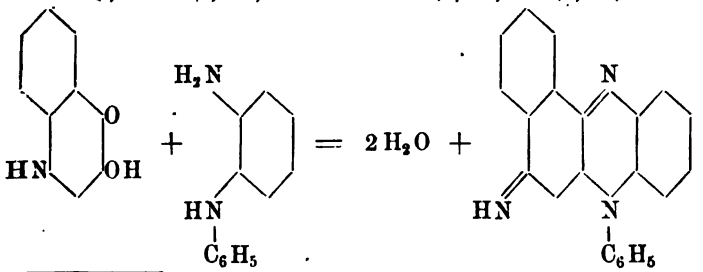
Destillirt man letzteres im Wasserstoffstrome über glühenden Zinkstaub, so erhält man Naphtophenazin.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde eine ganze Anzahl Rosinduline und Derivate derselben dargestellt und näher untersucht.

F. Kehrmann und J. Messinger [2]) führten eine Synthese des Rosindons [3]) aus, welche für die von O. Fischer und E. Hepp aufgestellte Constitutionsformel dieses Körpers eine unzweideutige Bestätigung abgiebt. Derselbe bildet sich durch Vereinigung von Oxy-α-Naphtochinon und Phenyl-o-Phenylendiamin, und zwar schon durch bloßes Vermischen ihrer kalten concentrirten alkoholischen Lösungen:

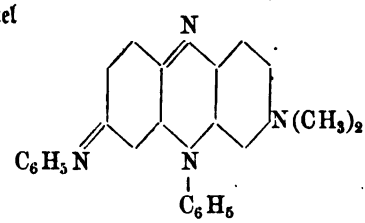


In analoger Weise gelang den Genannten auch die Synthese des Rosindulins aus Oxy-α-Naphtochinonimid und Phenyl-o-Phenylendiamin:



[1]) Auch die Rosindone können in Form ihrer Sulfosäuren als Farbstoffe dienen (s. w. u.). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 584, 2167 (1891). — [3]) Kehrmann u. Messinger wandten damals eine von derjenigen O. Fischer's

Dem Indazin nahe verwandt ist eine Reihe von Farbstoffen, welche die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) erhält, indem sie unsymmetrisch alkylirte p-Diamine oder deren Sulfosäuren mit secundären Aminen zunächst zu Indaminen oxydirt, und diese dann mit primären Aminen weiter oxydirt. So wird aus p-Amidodimethylanilin, Diphenylamin und Anilin ein blauvioletter Farbstoff erhalten, welcher in Wasser löslich ist und tannirte Baumwolle alkali-, säure- und lichtecht färbt. Nach seiner Bildung dürfte ihm die Formel



zu ertheilen sein, wonach er mit dem Indazin identisch wäre.

Ein Homologes des Indazins ist das Metaphenylenblau B aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Di-o-Tolyl-m-Phenylendiamin[2]); während durch Einwirkung desselben Nitrosokörpers auf Disulfosäuren des β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamins das sogenannte Naphtazinblau erhalten wird[3]).

Zu den Safraninen gehört ferner ohne Zweifel das schon seit vielen Jahren bekannte Naphtalinrosa oder Magdalaroth (dieses Werk, S. 364). Dasselbe wird technisch durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$ und salzsaurem α-Naphtylamin mit geringer Ausbeute gewonnen. Es wurde zuerst von A. W. Hofmann[4]) untersucht und von ihm als ein Indulin der Naphtalinreihe aufgefaßt. R. Nietzki und P. Julius[5]) haben indessen die wahre Zusammensetzung des Farbstoffs festgestellt, denselben aber gleichzeitig als ein Safranin bezeichnet.

Ueber die Fabrikation des Magdalaroth machte O. Mühlhäuser[6]) einige Mittheilungen, welche insofern von historischem Interesse sind, als sie ein charakteristisches Bild von den primitiven Mitteln geben, mit welchen die Farbenindustrie sich früher behelfen mußte. — Von den Eigenschaften dieses schönen Farbstoffs sei hier nur kurz angeführt, daß seine Salze grün schillernde Krystalle bilden; die alkoholische Lösung derselben zeigt eine prachtvoll gelbrothe Fluorescenz. Sie färben Seide rosa mit schwacher Fluorescenz, finden aber wegen ihres hohen Preises (in Folge der geringen Ausbeute bei der Darstellung) nur beschränkte Anwendung.

Die Constitution des Magdalaroth ist durch O. Fischer und E. Hepp[7]) aufgeklärt worden, und zwar im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Nitroso- bezw. Azoverbindungen der Naphtalinreihe auf aroma-

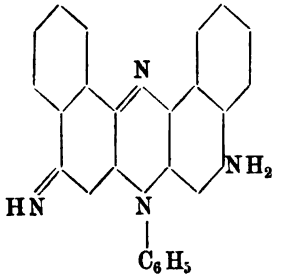
[1]) D. R.-P. Nr. 84337 vom 25. September 1894. — [2]) G. Schultz, Tabell. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 184. — [3]) Ibid. S. 186. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 2, 374, 412 (1869); 5, 472 (1872). — [5]) Ibid. 19, 1365 (1886). — [6]) Chem.-Ztg. 1893, S. 497. — [7]) O. Fischer u. E. Hepp, Liebig's Ann. 272, 331 (1892). Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. Nr. 62179 vom 26. März 1891; Nr. 63181 vom 22. Juli 1891.

tische Amine. Durch Erhitzen von z. B. 1 Thl. Nitroso-β-Naphtylamin, $C_{10}H_6.NO.NH_2$ (oder $HN=C_{10}H_6=N.OH$) mit 2 Thln. salzsaurem α-Naphtylamin und 10 Thln. Anilin auf 100° entstehen zwei werthvolle Farbstoffe, welche als Naphtylviolett bezw. Naphtylblau bezeichnet worden sind. Das Naphtylblau entsteht bei dieser Umsetzung als Hauptproduct, Naphtylviolett dagegen nur in untergeordneter Menge. — Beide Farbstoffe werden auch durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin erhalten, und in Form ihrer Sulfosäuren in den Handel gebracht. Sie geben besonders auf Seide schöne Färbungen, welche sich durch eine starke rothe Fluorescenz auszeichnen.

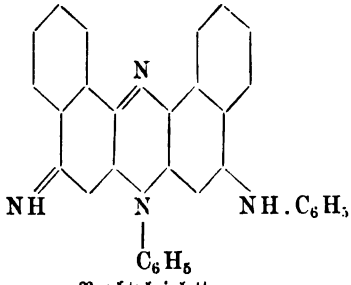
Die Base des Naphtylblau entsteht nach dem oben citirten Patente Nr. 63181 auch durch Condensation von 2 Mol. Benzolazo-α-Phenylnaphtylamin, $C_6H_5.N=N.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. Der Proceß wird durch Erhitzen des Azokörpers mit Phenol herbeigeführt. Bei demselben muß offenbar 1 Mol. Anilin und ein zweites Atom Stickstoff als Ammoniak abgespalten werden.

Durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Phenol erhielten dann O. Fischer und E. Hepp[1]) einen neuen als Naphtylroth bezeichneten Farbstoff, welcher in seiner Farbwirkung und Fluorescenz eine täuschende Aehnlichkeit mit dem Magdalaroth zeigt. — Erhitzt man aber Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N=N.C_{10}H_6.NH_2$ mit Phenol, so erhält man das Magdalaroth selbst. Die Ausbeute an beiden Farbstoffen ist ziemlich gering.

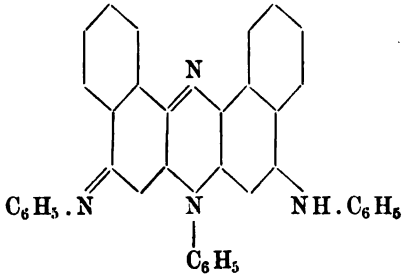
Nach O. Fischer und E. Hepp ist die Constitution des Naphtylroth, Naphtylviolett und Naphtylblau durch die folgenden Formeln auszudrücken:



Naphtylroth



Naphtylviolett



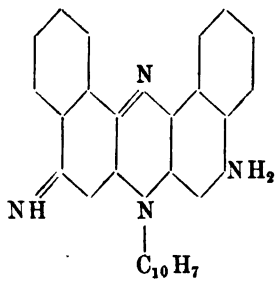
Naphtylblau.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2235 (1893).

Hiernach ist das Naphtylroth das Anfangsglied der Reihe, das Naphtylviolett ein einfach phenylirtes, das Naphtylblau ein zweifach phenylirtes Naphtylroth, und die hier zu Tage tretende Farbenscala entspricht vollkommen den in anderen ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen. So geht auch das rothe Fuchsin in Folge der Einführung von Phenylresten in seine basischen Gruppen durch Violett schließlich in das blaue Triphenylrosanilin über.

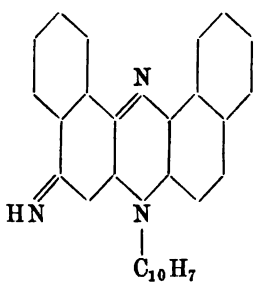
Das Naphtylblau kommt in Form einer Sulfosäure unter dem Namen **Walkblau** in den Handel. Das Natriumsalz ist ein bronzefarbenes Pulver, welches mit Chrom präparirte Wolle blau färbt [1]).

Dem **Magdalaroth** ist eine dem Naphtylroth entsprechende Constitution zuzuschreiben, welche in der folgenden Formel ihren Ausdruck findet:



Nach dieser Auffassung sind **Naphtylroth** und **Magdalaroth** wahre Safranine; das letztere kann geradezu als das **Safranin der Naphtalinreihe** — **Naphtosafranin** — bezeichnet werden, während das Naphtylroth als ein gemischtes Phenonaphtosafranin erscheint. **Naphtylviolett** ist ein phenylirtes Safranin, gehört also zu den **Mauveïnen**; und das **Naphtylblau** ist ein auch in der Imidgruppe phenylirtes Mauveïn, wonach es genau dem oben erwähnten Phenylmauveïn entspricht.

Nach **G. Schultz** [2]) enthält das Magdalaroth des Handels außer dem salzsauren Salze der obigen Base, $C_{30}H_{21}N_4Cl$ noch das Salz $C_{30}H_{20}N_3Cl$, dessen Base formulirt wird

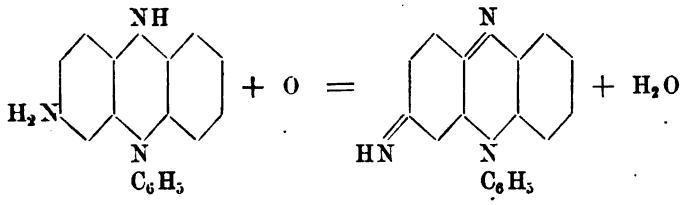


wonach dieselbe als das Aposafranin der Naphtalinreihe zu bezeichnen wäre.

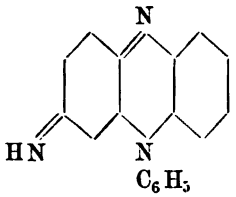
---

[1]) **G. Schultz**, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 186. — [2]) Ibid.

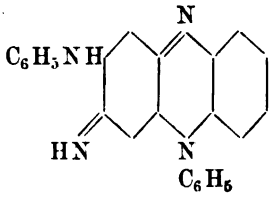
Es bildet sich also Anilidoaposafranin neben Hydroaposafranin; letzteres wird aber durch den Sauerstoff der Luft schnell in Aposafranin zurückverwandelt:



welches dann seinerseits weiter anilirt wird. Hiernach ist der früher als „einfachstes Indulin" aufgefaßte Körper ein Anilidoaposafranin, und die ihm früher zugeschriebene Formel kommt dem Aposafranin selbst zu:

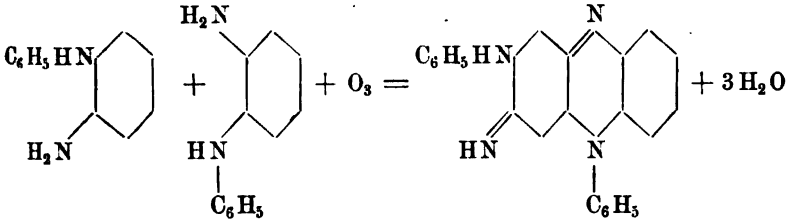


Aposafranin



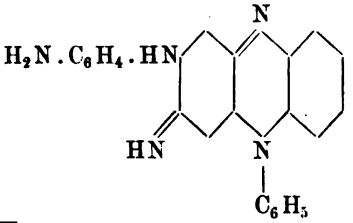
Anilidoaposafranin
(früher „einfachstes Indulin").

Das Anilidoaposafranin bildet sich auch bei vorsichtiger Oxydation des o-Amidodiphenylamins [1]):



2 Mol. o-Amidodiphenylamin — Anilidoaposafranin.

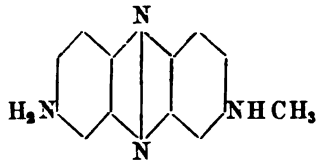
Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Aposafranin erhielten O. Fischer und E. Hepp [2]) ein amidirtes Benzolindulin:



[1]) O. Fischer u. O. Heiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 378 (1893); O. Fischer u. A. Dischinger, ibid. 29, 1602 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 366 (1896).

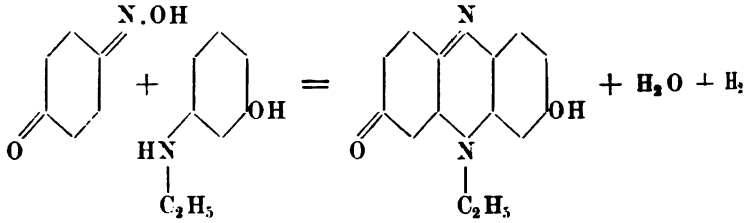
Das Methotolusafranin färbt ponceauroth und besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Safranine. Das homologe Aethotolusafranin entsteht in entsprechender Weise.

Die Darstellung des einfachsten „Methosafranins" aus p-Phenylendiamin und Monomethyl-m-Phenylendiamin gelang nicht, weil das p-Phenylendiamin in die p-Stellung zur substituirten Amidogruppe eingreift, wodurch ein methylirtes Phenylenroth:

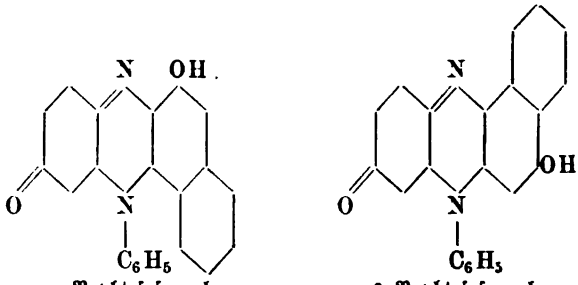


gebildet wird. Bei dem homologen Monomethyl-m-Tolylendiamin ist diese Stelle durch die Methylgruppe besetzt, daher der Proceß in diesem Falle einen anderen Verlauf nimmt.

Aus Nitrosophenol und dem Monoäthyl-m-Amidophenol wurde Aethosafranol erhalten:



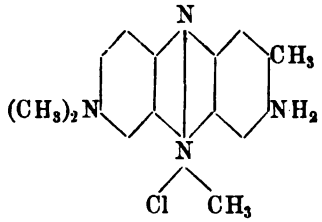
Wie in anderen Fällen wird der abgespaltene Wasserstoff eine entsprechende Menge Nitrosophenol zu p-Amidophenol reduciren. — Aus Nitrosophenol und m-Oxyphenyl-α- bezw. -β-Naphtylamin, $C_6H_5.NH.C_{10}H_6.OH$ entstehen die beiden Naphtosafranole. Dieselben gehören zu den wahren Safraninen und sind nach ihrer Bildung zu formuliren:



α-Naphtosafranol β-Naphtosafranol.

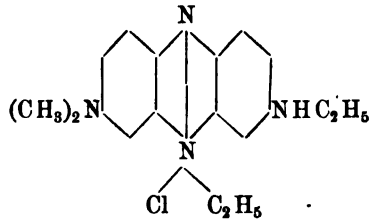
Den am Azinstickstoff alkylirten Safraninen ist auch eine Reihe von Farbstoffen zuzurechnen, welche die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. durch Einwirkung von Nitrosodimethyl-

anilin auf alkylirte m-Diamine erhalten haben [1]). Mittelst des m-Amidodimethyl-p-Toluidins, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}(CH_3)_2$ entsteht so zunächst ein grünes Indamin, welches beim Erwärmen unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen fuchsinrothen basischen Azinfarbstoff:



übergeht; aus Nitrosodiäthylanilin erhält man einen etwas blaueren Farbstoff. Die Producte sollen hauptsächlich zum Färben und Bedrucken tannirter Baumwolle dienen. Wie die Formel zeigt, sind dieselben als unsymmetrisch alkylirte Methotolusafranine aufzufassen.

Hierher gehört auch das Echtneutralviolett B von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [2]) aus Nitrosodimethylanilin und symmetrischem Diäthyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_4(NHC_2H_5)_2$:



Nach einem kürzlich veröffentlichten Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) lassen sich die Safranine durch Erhitzen mit aromatischen Diaminen in indifferenten Lösungsmitteln unter Druck zu violetten bis blauen basischen Farbstoffen condensiren. Als verwendbar werden die Producte aus am Stickstoff alkylirten Safraninen einerseits, und Diamidodiphenylmethan nebst seinen Homologen m- und p-Phenylendiamin andererseits genannt.

Induline [4]).

Auf dem Gebiete der Induline [5]) waren in der letzten Zeit, sowohl in theoretischer als praktischer Hinsicht, hervorragende Fortschritte zu verzeichnen.

---

[1]) D. R.-P. Nr 69188 vom 15. August 1891; Nr. 80758 vom 6. September 1894; Nr. 85231 vom 2. November 1892; Nr. 85232 vom 21. December 1892; Nr. 87560 vom 5. Mai 1895; Nr. 89659 vom 15. September 1895. — [2]) D. R.-P. Nr. 59063 vom 29. November 1890; P. Friedlaender, Theerfarbenfabrikation 3, 396. — [3]) D. R.-P. Nr. 86971 vom 19. September 1895. — [4]) Auch für diesen Abschnitt gilt die Anmerkung auf S. 1529. — [5]) Dieses Werk, S. 737.

Diese Farbstoffe entstehen entweder durch Oxydation aromatischer Amine und treten in Folge dessen auch als Nebenproducte in der Fuchsinschmelze auf; oder man stellt sie dar durch Erhitzen von Amidoazokörpern mit den Salzen der aromatischen Amine. Als einfachster Vertreter galt das von A. W. Hofmann und Geyger[1]) vor 25 Jahren untersuchte Azodiphenylblau, technisch als Indulin B bezeichnet, welchem die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ und die Bildungsgleichung:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2. = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3$$

zugeschrieben wurde. — Wird dieser Körper mit Anilin gekocht, so geht er, unter Aufnahme weiterer Anilinreste, in immer blauere Producte über, unter denen besonders ein Körper von der Formel $C_{30}H_{23}N_5$ als Indulin 3 B und ein weiterer $C_{36}H_{27}N_5$ als Indulin 6 B zu nennen ist.

Der durch Oxydation des Anilins entstehende violettblaue Farbstoff ist vermuthlich mit dem Azodiphenylblau identisch; man formulirte diese Bildungsweise durch folgende Gleichung:

$$3\,C_6H_5.NH_2 + O_3 = 3\,H_2O + C_{18}H_{15}N_3.$$

Die Anwendung dieser Körper in der Färberei ist dadurch erheblich erschwert, daß sie in Wasser vollkommen unlöslich sind; sie werden deshalb vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Sulfosäuren benutzt. Indessen sind seit einiger Zeit auch an und für sich in Wasser lösliche Induline bekannt. Nach Caro[2]) bildet sich ein solches durch Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit ganz neutralem salzsaurem Anilin, aber diese Beobachtung blieb wohl ohne technische Consequenz. Dagegen erhielten Dahl u. Co. in Elberfeld[3]) wasserlösliche Induline durch Verschmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin und anderen p-Diaminen; auch können die spritlöslichen Induline noch nachträglich durch Schmelzen mit p-Diaminen in wasserlösliche Farbstoffe umgewandelt werden[4]). Eine beträchtliche Anzahl von Patenten wurde auch von anderer Seite auf die Darstellung von Gliedern dieser Reihe genommen.

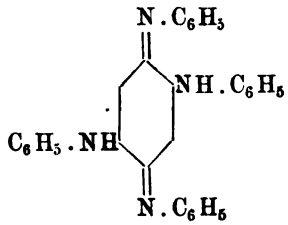
Während so in praktischer Beziehung erhebliche Neuerungen auf dem Indulingebiete auftauchten, war man bis vor Kurzem über die Constitution dieser Verbindungen nahezu völlig im Unklaren. Man wußte, daß sie durch Oxydation meist unter Bildung von Chinon zerstört werden; und eine interessante Beobachtung von Witt ließ auf die Anwesenheit eines Diphenylaminrestes in den Indulinen schließen. Der $C_{18}H_{15}N_3$ formulirte Körper bildet sich nämlich unter anderem auch durch Erhitzen von Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $C_6H_4.SO_3H.N{=}N.C_6H_4.NH.C_6H_5$ mit über-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 472 (1872). — [2]) Neues Handwörterbuch der Chemie, Art. Indulin. — [3]) D. R.-P. Nr. 36899 vom 11. März 1886, nebst mehreren Zusatzpatenten. — [4]) D. R.-P. Nr. 57346 vom 12. Juli 1890. Ein wasserlösliches Indulin haben Dahl u. Co. auch durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit Anilinöl, ohne Zusatz eines Anilinsalzes, erhalten (D. R.-P. Nr. 60426 vom 14. April 1891).

schüssigem Anilin, und zwar unter Abspaltung von Sulfanilsäure[1]). Ferner hatten Witt und Thomas[2]) als Zwischenglied der Indulinschmelze das Azophenin aufgefunden, einen Körper, welchen zuerst Kimich[3]) durch Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat erhalten hatte. Aber damals war selbst die empirische Formel dieses Körpers nicht richtig festgestellt, seine Constitution noch völlig unbekannt, und ein Schluß auf die Natur der Induline aus seiner intermediären Bildung daher nicht zu ziehen.

Es war deshalb ein bedeutungsvoller Schritt zur Erkenntniß dieser Farbstoffe, als es gelang, die Natur des Azophenins zu enthüllen. Diese aber ergab sich im Verlaufe einer umfassenden Untersuchungsreihe von O. Fischer und E. Hepp, welche die aromatischen Nitrosokörper zum Gegenstande hatte. Wie aus Nitrosophenol, so entsteht das Azophenin auch mittelst anderer Nitrosoverbindungen durch Erhitzen mit Anilin und Anilinsalzen, und wenn die aromatischen Nitrosokörper als Chinoxime aufgefaßt werden, so ergiebt sich schon hieraus eine Beziehung des Azophenins zum Chinon. Es konnte aber geradezu aus den Anilinderivaten des Benzochinons erhalten werden, und seine Constitution erwies sich schließlich entsprechend der Formel:



d. i. ein Dianilido-Chinondianilid[4]).

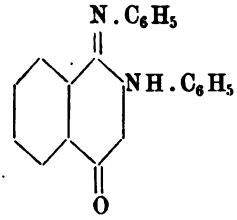
Die Lösung dieser Vorfrage führte aber zunächst noch nicht dazu, nun auch die Umsetzungsproducte des Azophenins in der Indulinschmelze aufzuklären. Es zeigte sich, daß diese Körper offenbar nicht die einfachsten Vertreter der Reihe sind, und daß dem Hofmann'schen Azodiphenylblau jedenfalls eine complicirtere Zusammensetzung zukommt, als der bis dahin angenommenen Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entspricht.

Um nun zu den Anfangsgliedern zu gelangen, schien es zweckmäßig, die Umsetzungen von Anilidochinonen zu studiren, welche dem Azophenin noch nahe stehen, aber einfacher als dieses constituirt sind. Auf diesem Wege sind O. Fischer und E. Hepp zu wichtigen Ergebnissen geführt worden, welche sie in mehreren größeren Abhandlungen niedergelegt haben[5]).

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildete ein Anilinderivat des α-Naphtochinons, das Anilidonaphtochinonanilid

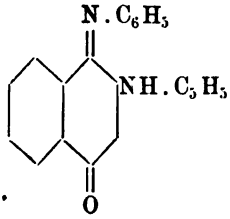
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 74 (1884). — [2]) Journ. chem. soc. 1883, p. 115; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1539 (1887). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 1028 (1875). — [4]) Ibid. 21, 676, 2617 (1888). — [5]) Liebig's Ann. 256, 233 (1890); 262, 237 (1891); 266, 249 (1891); 272, 306 (1892); 286, 187 (1895).

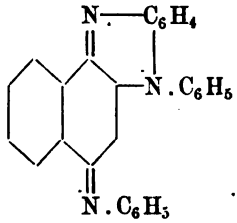


welches fast bei allen den Reactionen entsteht, die in der Benzolreihe zum Azophenin führen. Wird bei der Ausführung derselben eine höhere Temperatur angewandt, so geht dieser Körper, wie das Azophenin, in einen Farbstoff der Indulinreihe über, welcher aber — abweichend von den am längsten bekannten Indulinen — lösliche Salze von rother Farbe bildet; das salzsaure Salz färbt etwa wie blaustichiges Fuchsin. Er wurde anfangs Rosindulin, später Phenylrosindulin genannt. Die Salze der Disulfosäure sind unter der Bezeichnung Azocarmin u. s. w. schon seit längerer Zeit Handelsproduct [1].

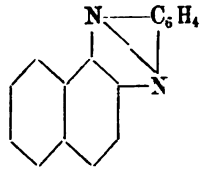
Die Bildung und die Umsetzungen des Körpers ließen deutlich erkennen, daß er ein Derivat des Naphtophenazins ist; seine Constitution und Beziehungen zu den genannten Körpern ergiebt sich aus den folgenden Formeln:



Anilidonaphtochinonanilid

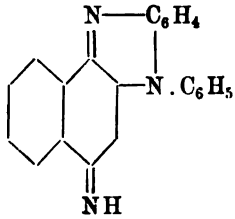


Phenylrosindulin



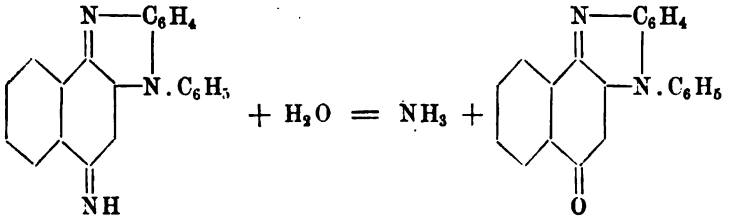
Naphtophenazin.

Das Phenylrosindulin ist aber nicht das einfachste Naphtalinderivat seiner Reihe. Es ist vielmehr erst ein Phenylderivat des Rosindulins



[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 45370 vom 6. Mai 1888; siehe ferner D. R.-P. Nr. 56843 vom 14. September 1890; Nr. 58197 vom 5. October 1890; Nr. 62191 vom 29. October 1890; Nr. 62192 vom 22. November 1890; Nr. 65894 vom 7. December 1890. Auch die Trisulfosäure kann als Farbstoff verwendet werden: siehe D. R.-P. Nr. 58601 vom 7. November 1890. Die angeführten Patente enthalten ferner eine ganze Anzahl homologer Verbindungen. — Nach einem neueren D. R.-P. Nr. 67339 vom 20. Februar 1892 entsteht das Phenylrosindulin selbst auch durch Verschmelzen von α-Nitronaphtalin mit Anilin und salzsaurem Anilin.

Dieser Körper entsteht, wenn man Benzolazo-α-Naphtylamin, $C_6H_5.N = N.C_{10}H_7.NH_2$ mit Anilin und Alkohol auf 160 bis 170° erhitzt. Salzsäure spaltet denselben bei 160 bis 180° in Ammoniak und eine sauerstoffhaltige Verbindung, das Rosindon:

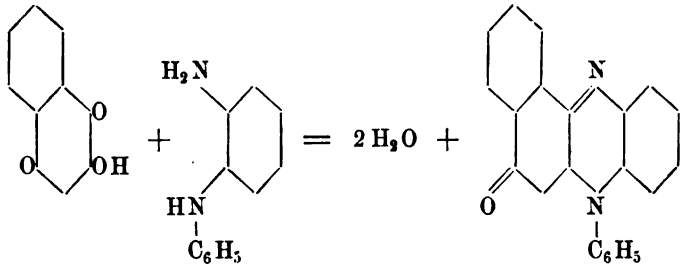


Rosindulin Rosindon [1]).

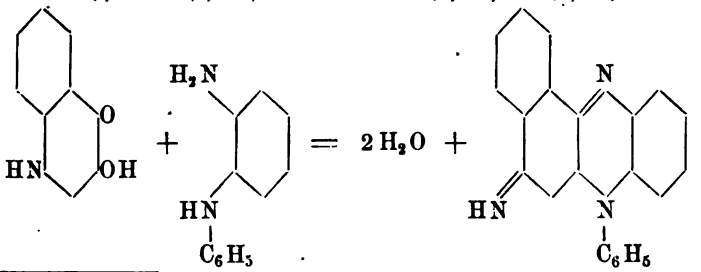
Destillirt man letzteres im Wasserstoffstrome über glühenden Zinkstaub, so erhält man Naphtophenazin.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde eine ganze Anzahl Rosinduline und Derivate derselben dargestellt und näher untersucht.

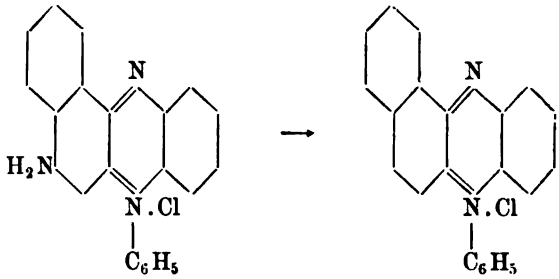
F. Kehrmann und J. Messinger [2]) führten eine Synthese des Rosindons [3]) aus, welche für die von O. Fischer und E. Hepp aufgestellte Constitutionsformel dieses Körpers eine unzweideutige Bestätigung abgiebt. Derselbe bildet sich durch Vereinigung von Oxy-α-Naphtochinon und Phenyl-o-Phenylendiamin, und zwar schon durch bloßes Vermischen ihrer kalten concentrirten alkoholischen Lösungen:



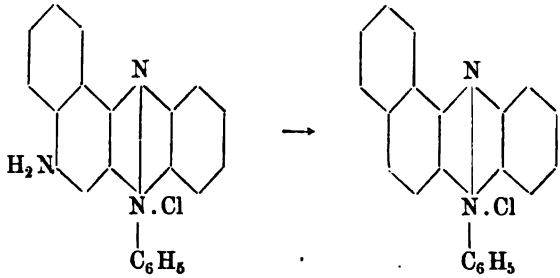
In analoger Weise gelang den Genannten auch die Synthese des Rosindulins aus Oxy-α-Naphtochinonimid und Phenyl-o-Phenylendiamin:



[1]) Auch die Rosindone können in Form ihrer Sulfosäuren als Farbstoffe dienen (s. w. u.). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 584, 2167 (1891). — [3]) Kehrmann u. Messinger wandten damals eine von derjenigen O. Fischer's



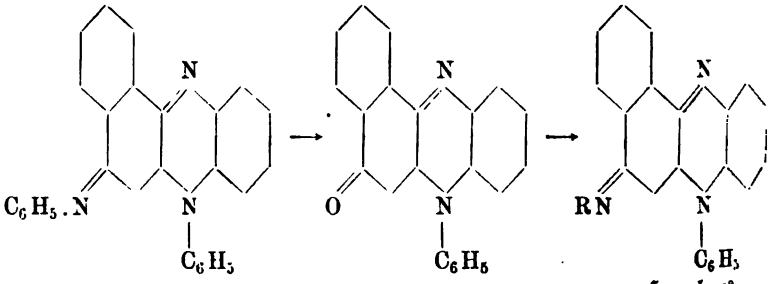
oder



Rosindulinchlorid — Phenylnaphtophenazoniumchlorid.

Die wichtigen Ergebnisse der im Vorstehenden nur kurz skizzirten Arbeiten haben die Erfinderthätigkeit auf dem Indulingebiete mächtig angeregt, und die Patentliteratur der letzten Jahre legt davon ein beredtes Zeugniß ab. Es ist nicht die Absicht, hier über die zahlreichen Indulinpatente einen vollständigen Bericht zu erstatten. Auch wurden mehrere derselben im Vorstehenden bereits angeführt. Nur einige besonders bemerkenswerthe Neuerungen mögen noch erwähnt werden.

Homologe des Phenylrosindulins werden nach den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) erhalten, indem man Phenylrosindulin zunächst durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Rosindon überführt und dieses dann mit einem aromatischen Amin schmilzt:



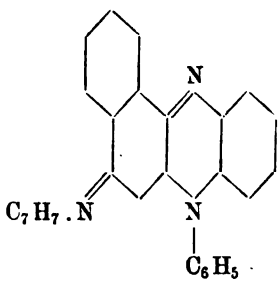
Phenylrosindulin — Rosindon — Homologes Phenylrosindulin

[1]) D. R.-P. Nr. 58197 vom 5. October 1890; Nr. 62191 vom 29. October 1890; Nr. 62192 vom 22. November 1890.

Die Bildung der substituirten Basen aus dem Rosindon vollzieht sich nach dem folgenden Schema:

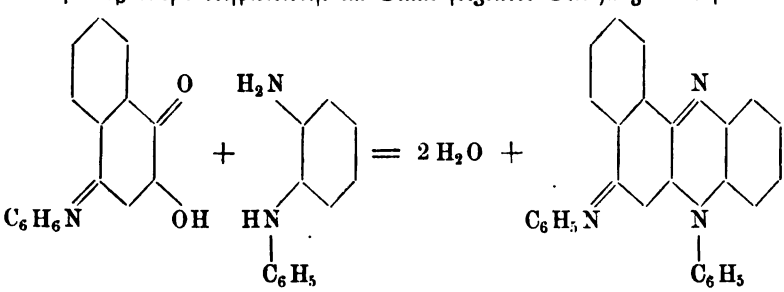
$$C_{22}H_{14}N_2O + RNH_2 = C_{22}H_{14}N_2.NR + H_2O.$$

Der Umweg durch ein Rosindon ist indessen, wie in einem Patente von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. ausgeführt wird, in den meisten Fällen nicht nöthig [1]). Vielmehr reagiren primäre Amine direct mit Phenylrosindulin. So gelingt es insbesondere, das o-Tolylrosindulin in quantitativer Ausbeute zu gewinnen, wenn man z. B. 20 kg Phenylrosindulin mit 60 kg o-Toluidin sechs Stunden auf 210° erhitzt. Das o-Tolylrosindulin ist durch seinen gelben Farbenton und größere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln vor dem Phenylrosindulin ausgezeichnet. Durch Sulfuriren giebt es werthvolle saure Wollfarbstoffe. — Die Constitution des Körpers entspricht offenbar der Formel:



Diese Einwirkung der aromatischen Monamine auf das Phenylrosindulin entspricht der früher (S. 1570) erörterten Umsetzung desselben mit p-Phenylendiamin.

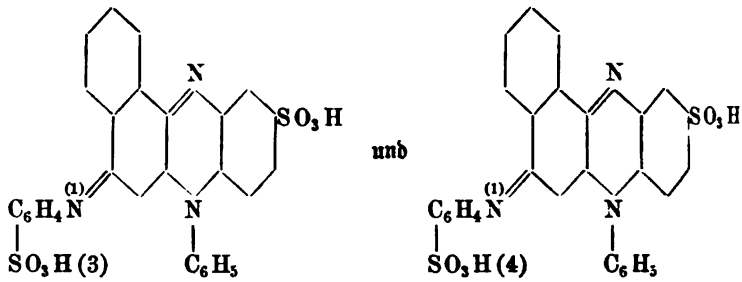
Rosinduline entstehen ferner durch Condensation von o-Amidodiphenylamin oder dessen Homologen mit Oxynaphtochinonanil und ähnlichen Körpern [2]). Der Proceß dürfte beispielsweise im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Auch hier können durch Verwendung sulfonirter Componenten Farbstoffsulfosäuren erhalten und schließlich noch weitere Sulfogruppen eingeführt werden. Es werden so werthvolle rothe Wollfarbstoffe erhalten. Besonders

[1]) D. R.-P. Nr. 67115 vom 15. April 1891. — [2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 79564 vom 9. August 1892; Nr. 79953 vom 21. October 1892; Nr. 79954 vom 13. December 1892; Nr. 85757 vom 31. März 1893.

hervorgehoben werden zwei als Isoazocarmin I und Isoazocarmin II bezeichnete Producte. Nach den Angaben des Patentes sind es die isomeren Phenylrosindulinsulfosäuren:



Rothe bis blaue Farbstoffe der Rosindulinreihe erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) durch Condensation von Nitrosodialkylaminen mit zweifach phenylirten 1,3-Naphtylendiaminen

$$1,3\text{-}C_{10}H_6 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

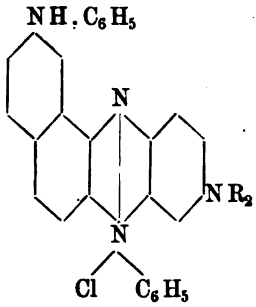
An Stelle der Nitrosokörper können auch die entsprechenden Azoderivate, z. B. salzsaures Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 . HCl$ u. s. w. verwendet werden. Da die p-Azoderivate vieler Amine, namentlich in der Naphtalinreihe, leichter zugänglich sind als die Nitrosoverbindungen, so ist diese Methode einer viel größeren Ausdehnung fähig, als die von den Nitrosokörpern ausgehende. — Selbstverständlich können auch Sulfosäuren der betreffenden Farbstoffe dargestellt werden, entweder durch nachträgliches Sulfiren, oder durch Verwendung sulfirter Componenten. Was die Constitution dieser Farbstoffe betrifft, so verweist sie die Patentschrift in die Rosindulinreihe, im Gegensatze zu denjenigen Verbindungen, welche aus den entsprechenden heteronuclearen substituirten Naphtylendiaminen

$$2,7\text{-}C_{10}H_6 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

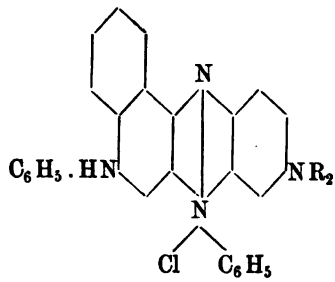
in analoger Weise erhalten werden, und welches nach der Auffassung von O. Fischer und E. Hepp als i-Rosinduline aufzufassen sind. Unter letzteren sind die Farbstoffe vom Typus des Baseler Blau gemeint, welches oben S. 1548 unter den Safraninen aufgezählt wurde. Faßt man diesen Farbstoff als i-Rosindulin auf, so ergiebt sich folgende Parallele:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78497 vom 15. April 1893; Nr. 79189 vom 21. Mai 1893; Nr. 80778 vom 8. Juni 1893; Nr. 86222 vom 3. October 1893; Nr. 86223 vom 17. December 1893; Nr. 86224 vom 27. Februar 1894; Nr. 87671 vom 13. Februar 1895.



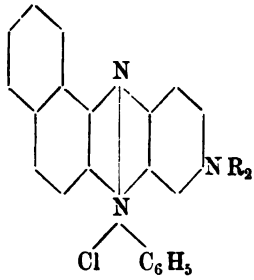
Baseler Blau
i-Rosindulintypus



Neuer Farbstoff
Rosindulintypus.

Doch ist der letztere Farbstoff noch mit größerem Rechte als das Baseler Blau den Safraninen zuzuzählen, da bei ihm auch die Stellung der Amidgruppen derjenigen in den eigentlichen Safraninen entspricht.

Zu den i-Rosindulinen gehört aber wohl bestimmt der von O. N. Witt[1]) zuerst aus Nitrosodimethylanilin und Phenyl-β-Naphtylamin erhaltene Körper, dessen Chlorhydrat



unter dem Namen Neutralblau im Handel ist. Er färbt tannirte Baumwolle blau.

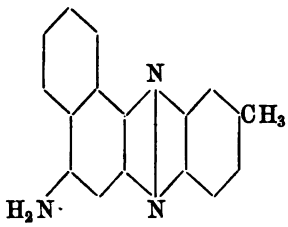
Zu den Rosindulinen muß ferner noch eine Reihe von Farbstoffen gezählt werden, welche sich von den bisher besprochenen dadurch unterscheiden, daß sie am Azinstickstoff statt eines aromatischen Restes ein Alkylradical enthalten. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat ein Verfahren zur Darstellung solcher Körper patentirt, welches seinen Ausgang von den Eurhodinen nimmt[2]). Dieselben werden zuerst durch Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat in Phenylderivate übergeführt und diese dann alkylirt.

Zur Durchführung der Reaction dient z. B. ein Körper $C_{17}H_{13}N_3$,

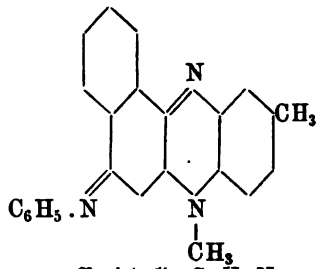
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 723 (1888); R. Nietzki, ibid. 1598; L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 19224 vom 18. Februar 1882; G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 178. — [2]) D. R.-P. Nr. 66361 vom 12. März 1892; Nr. 71665 vom 21. Juni 1892; Nr. 71666 vom 28. Juni 1892; Nr. 75017 vom 21. Juni 1892; Nr. 77226 vom 2. Juli 1892; Nr. 77228 vom 16. December 1892; Nr. 78222 vom 1. März 1894; Nr. 79539 vom 9. Juli 1893; Nr. 79540 vom 12. März 1893; Nr. 79960 vom 30. Januar 1894; Nr. 79972 vom 7. Juni 1894.

welcher durch Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit α-Naphtylaminchlorhydrat erhalten werden kann:



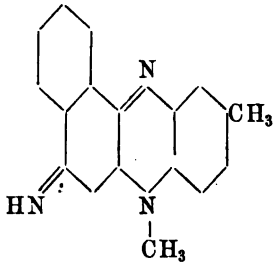
Eurhodin $C_{17}H_{12}N_3$



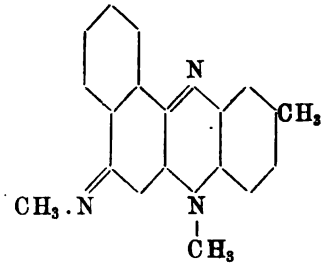
Rosindulin $C_{24}H_{19}N_3$.

An Stelle der Eurhodine können auch die Eurhodole verwandt werden, welche sich von jenen nur durch die Anwesenheit eines OH an Stelle des NH_2 unterscheiden; beim Verschmelzen derselben mit Anilin und Anilinchlorhydrat wird das Hydroxyl durch den Anilinrest ersetzt, und so werden gleichfalls phenylirte Eurhodine erhalten. — Die nach diesem Verfahren dargestellten neuen Körper färben an sich tannirte Baumwolle lebhaft roth; von besonderem Werthe sind aber ihre Sulfosäuren, welche Wolle in saurem Bade lebhaft roth mit gelbem Stiche färben. Die Eurhodine, welche durch eine ganze Anzahl von Reactionen erhalten werden können, haben bisher eine durchgreifende praktische Bedeutung in der Technik nicht gehabt. Dies könnte nach der neuen Entdeckung wesentlich anders werden.

In den angeführten Patenten sind unter Anderem auch noch die als β-Methyl- bezw. α-β-Dimethyleurhodin bezeichneten Verbindungen



β-Methyleurhodin

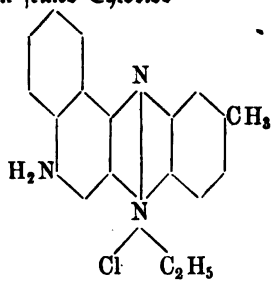


α-β-Dimethyleurhodin

beschrieben. Die erstere entsteht, wenn man bei dem obigen Verfahren statt der nachträglichen Einführung der Methylgruppe diese gleichzeitig mit der Eurhodinbildung sich vollziehen läßt, indem man Amidoazoverbindungen des Monomethyl-p-Toluidins mit α-Naphtylaminchlorhydrat verschmilzt. — Durch Verschmelzen von α-Naphtylamin mit Monoalkyl-o-Toluylendiamin werden ebenfalls am Azinstickstoff alkylirte Eurhodine erhalten, welche offenbar mit den β-Alkyleurhodinen identisch sind [1]). — Zur Darstellung des α-β-Dimethyleurhodins wird das durch Verschmelzen der Amidoazoverbindung des p-Toluidins mit

[1]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 88365 vom 7. October 1894.

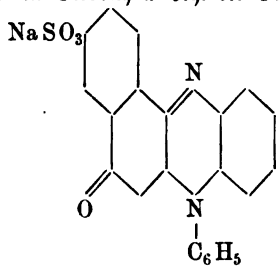
Monomethyl-α-Naphthylaminchlorhydrat entstehende α-Methyleurhodin mit Jodmethyl und Holzgeist unter Druck erhitzt. Es entsteht auch durch Erhitzen des Eurhodins, $C_{17}H_{13}N_3$ mit Jodmethyl und Holzgeist unter Druck. — Beide Körper färben Seide und tannirte Baumwolle orangeroth. — Das β-Aethyleurhodin kommt in Form seines Chlorids



unter dem Namen Indulinscharlach in den Handel [1]). Es wird durch Verschmelzen von Azoderivaten des Monoäthyl-p-Toluidins mit α-Naphthylamin gewonnen. Es färbt tannirte Baumwolle echt scharlachroth und soll sich besonders für den Kattundruck eignen. Mit starken Säuren zeigt es die charakteristischen Farbenerscheinungen der Safranine, ist aber gegen dieselben etwas beständiger als diese.

Ein Amido-β-Methyleurhodin, welches z. B. durch Condensation von Naphtochinondichlorimid mit Methyl-m-Tolylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}HCH_3$ erhalten wird, färbt bedeutend blauer als β-Methyleurhodin. — Auch auf die Darstellung von Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Induline wurden von der genannten Firma mehrere Patente genommen [2]).

Wie schon S. 1563, Anmerkung, erwähnt, findet auch das Rosindon in Form verschiedener Sulfosäuren Anwendung in der Farbenindustrie [3]). So wird von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. die Verbindung



unter dem Namen Rosindulin G in den Handel gebracht. Der Farbstoff wird aus der entsprechenden Phenylrosindulinmonosulfosäure (bezw. deren

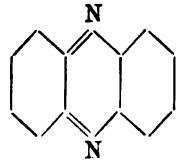
[1]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 10; G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 176. — [2]) D. R.-P. Nr. 75017 vom 21. Juni 1892; Nr. 75929 vom 28. Juni 1892; Nr. 78043 vom 28. Juni 1892. — [3]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage, S. 178; D. R.-P. Nr. 55227 vom 20. Mai 1890; Nr. 67198 vom 6. März 1891; Nr. 72343 vom 14. März 1891.

Natriumsalz) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck erhalten, wobei der Anilinrest abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wird. Das Rosindulin G löst sich in Wasser mit rother Farbe; es färbt Wolle und Seide scharlachroth und soll hauptsächlich zum farbigen Aetzdruck auf Wolle und Seide verwendet werden. — Ein ähnliches Product ist das Rosindulin 2G, welches durch Erhitzen der Phenylrosindulintrisulfosäure (Azocarmin B, S. 1569) mit Wasser auf 160 bis 180° entsteht. Es färbt Wolle orangeroth.

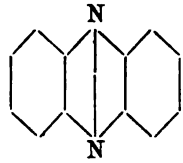
Die auf den vorstehenden Seiten geschilderte Entwickelung unserer Kenntnisse von den längst bekannten und wichtigen Farbstoffclassen der Safranine, Mauveïne und Induline hat dazu geführt, alle diese zum Theil recht verschiedenartigen Verbindungen unter einige allgemeine Gesichtspunkte zusammenzufassen. Es hat sich eine so nahe Verwandtschaft der einzelnen Gruppen dieser großen Familie ergeben, daß vielfach die Grenze zwischen ihnen verwischt erschien, und es bei manchen von ihnen zweifelhaft war, in welche Classe sie einzureihen seien. Bei der großen Mannigfaltigkeit und der nicht ganz leichten Uebersichtlichkeit dieses großen Gebietes erscheint es daher zweckmäßig, am Schluß der vorstehenden Erörterungen einen Rückblick auf die Gesammtheit der besprochenen Verbindungen zu thun.

Wie wir sahen, lassen sich die besprochenen Farbstoffe, einschließlich der Eurhodine, in gewissem Sinne alle auf das Phenazin und die ihm homologen bezw. analogen Verbindungen zurückführen; sie sind deshalb auch unter dem Namen Azinfarbstoffe zusammengefaßt worden. In einer ihrer oben citirten großen Abhandlungen über die Induline haben O. Fischer und E. Hepp eine übersichtliche Zusammenstellung der hier in Betracht kommenden Körper gegeben[1]), welcher hier das Folgende entnommen sei:

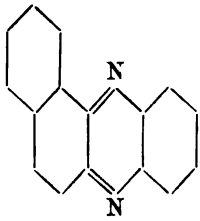
I. Phenazin:



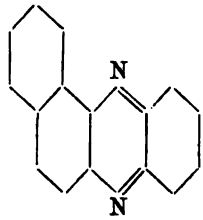
oder



II. Naphtophenazine:



α=β=Naphtophenazin



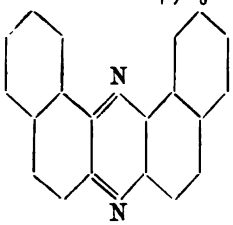
α=β=i=Naphtophenazin.

---

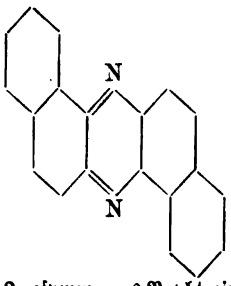
[1]) Liebig's Ann. 272, 306; vergl. auch O. Fischer u. R. Albert, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 2086 (1896).

An diese würden sich noch zwei $\beta\beta$-Naphtophenazine anschließen, welche aber bisher weder an sich, noch in ihren Derivaten bekannt sind.

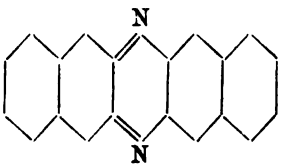
III. Naphtazine:



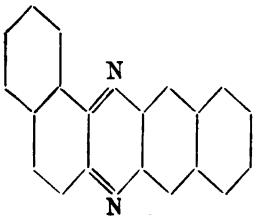
1. symm. α-β-Naphtazin



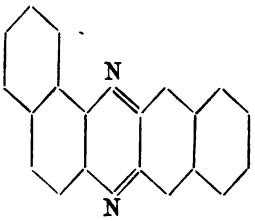
2. asymm. α-β-Naphtazin



3. symm. β-β-Naphtazin



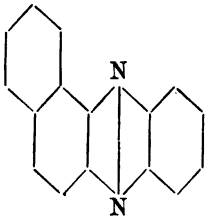
4. $\alpha\beta$-$\beta\beta$-Naphtazin



5. $\alpha\beta$-$\beta\beta$-i-Naphtazin.

Unter den letzteren können nur 1., 2. und 4. Induline ꝛc. bilden, während bei 3. und 5. die Indulinbildung durch die besetzte p-Stellung verhindert wird.

Ob solche Isomerien, wie sie in den obigen Formeln für $\alpha\beta$-Naphtophenazin und $\alpha\beta$-i-Naphtophenazin vorausgesetzt werden, thatsächlich existiren, ist wohl mindestens zweifelhaft. In Wahrheit ist die zweite der genannten Verbindungen auch gar nicht bekannt; würde man sie darstellen, so würde sie sich vermuthlich als identisch mit der ersten erweisen. Die Constitution beider würde dann in der gemeinsamen Formel

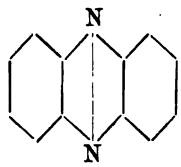


ihren Ausdruck finden; offenbar sind die beiden obigen Formeln als tautomer zu betrachten. Doch hat ihre Aufstellung eine gewisse praktische Bedeutung, insofern von der einen die Rosinduline, von der anderen die i-Rosinduline abzuleiten sind; freilich muß auch hier der Uebergang von der o-Chinon- in die p-Chinonbindung vorausgesetzt werden. — Auch die beiden Naphtazine 4 und 5 werden wohl identisch sein; das symmetrische β-β-Naphtazin (3) ist bisher nicht bekannt.

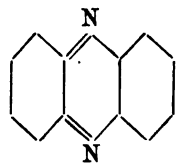
Die nächsten Abkömmlinge der Azine sind die Eurhodine und Eurhodole. Sie erscheinen zunächst als Amido- bezw. Hydroxylderivate derselben;

als solche sind sie zugleich Derivate des o-Chinondiimids. Wie wir sahen, lassen sie sich aber auch auf den tautomeren Typus des p-Chinondiimids zurückführen. Dieser Tautomerie begegnen wir auch in den übrigen Gruppen der Azinfarbstoffe, derart, daß sie entweder in zwei Formen auftreten können, oder daß es zweifelhaft erscheint, welchem der beiden Typen sie angehören.

Die folgende Zusammenstellung wird erkennen lassen, in welcher Weise sich diese Körper von den obigen Azintypen ableiten. In derselben werden die beiden Phenazinformeln



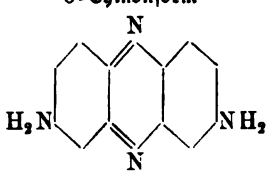
und



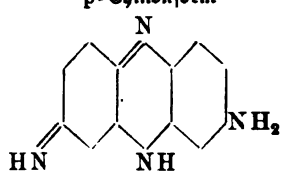
als synonym behandelt, und da man bisher zwischen ihnen nicht mit Sicherheit entscheiden kann, die zweite wegen ihrer größeren Analogie mit der üblichen p-Chinonimidformel bevorzugt [1]).

Eurhodine und Eurhodole.

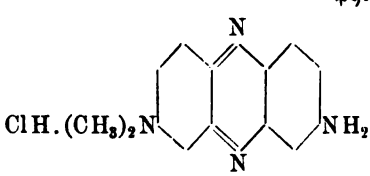
o-Chinonform

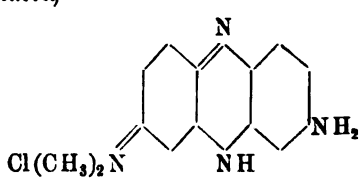


p-Chinonform

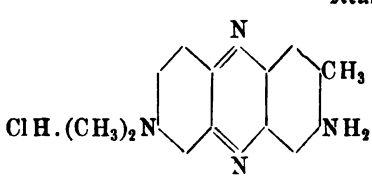


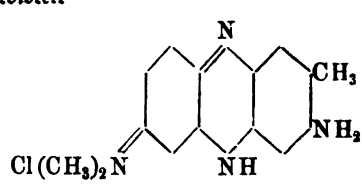
Phenylenroth





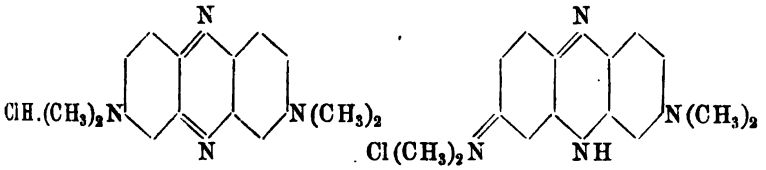
Neutralviolett



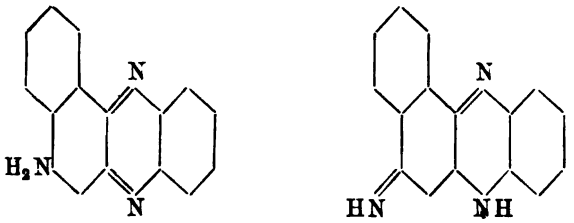


Tolulylenroth

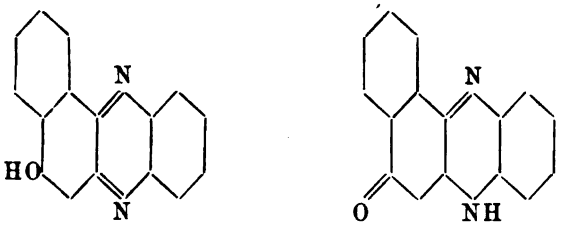
[1]) In jüngster Zeit hat G. P. Jaubert Vorschläge zu einer systematischen Nomenclatur aller Farbstoffe der Phenazinreihe gemacht [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 414 (1896)], auf welche hiermit verwiesen sei.



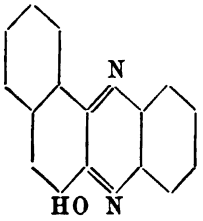
Tetramethyldiamidophenazin



α-Naphteurhodin

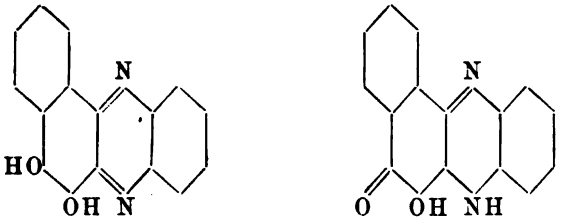


α-Naphteurhodol



p-Chinonform vacat

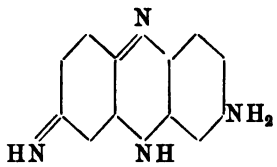
β-Naphteurhodol



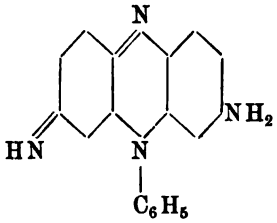
αβ-Oxynaphteurhodol.

Die Induline und Safranine unterscheiden sich von den Eurhodinen dadurch, daß in ihnen eines der beiden Azinstickstoffatome mit einem organischen Radical verbunden ist. Bei dem größeren Theile dieser Farbstoffe ist dieses Radical ein aromatisches; wir sahen aber, daß man seit einiger Zeit auch „am Azinstickstoff alkylirte" Induline und Safranine kennt.

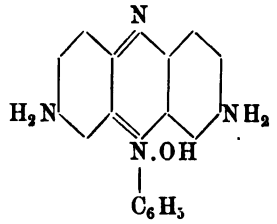
Ein Blick auf die vorstehenden Eurhodinformeln läßt den Eintritt eines Radicals in den Azinring zunächst nur bei der p-Chinonform als möglich erscheinen, da nur diese ein substituirbares Wasserstoffatom am Azinstickstoff aufweist. So würde sich von dem symmetrischen Diamidophenazin (Phenylenroth)



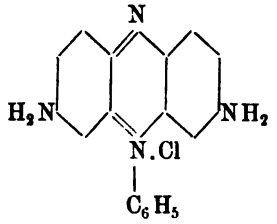
in der p-Chinonform durch Eintritt einer Phenylgruppe an Stelle des Imidowasserstoffes im Azinringe direct die Anhydridformel der Phenosafraninbase ableiten:



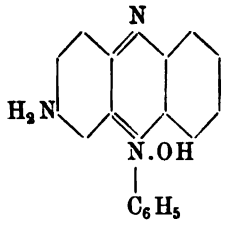
Die Hydrat- oder Ammoniumform dieser Base ist ungezwungen nur auf den o-Chinontypus zu beziehen:

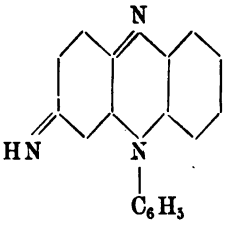


Die Safraninsalze sind dann zu formuliren:



Induline und Safranine sind so nahe mit einander verwandt, daß ein scharfer Unterschied zwischen ihnen schwer zu ziehen ist. Als gemeinsame Muttersubstanz beider Classen kann das Aposafranin betrachtet werden:



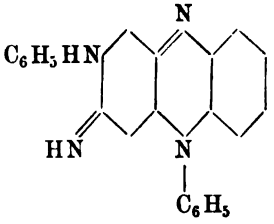


Aposafranin

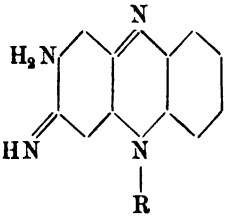
o-chinoide Hydratform p-chinoide Anhydridform.

In nächster Beziehung zu ihm stehen die Rosinduline und i-Rosinduline, welche eine genau entsprechende Structur besitzen, sich aber nicht vom Phenazin, sondern vom $\alpha\beta$-Naphtophenazin bezw. vom $\alpha\beta$-i-Naphtophenazin ableiten.

Das Aposafranin selbst ist als das typische Benzolindulin zu betrachten; aber die eigentlichen Induline der Benzolreihe sind Anilidoderivate des Aposafranins:



Dies stellt freilich weder den einfachsten, noch den allgemeinsten Indulintypus dar. Berücksichtigt man, daß es auch am Azinstickstoff alkylirte Induline giebt, so ist dieser einfachste und allgemeinste Typus so zu formuliren [1]):



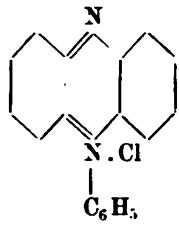
wobei R Methyl, Aethyl, Phenyl ꝛc. sein kann; doch sind so einfache Vertreter der Gruppe bisher nicht bekannt.

Safranine sind amidirte Aposafranine, und zwar befindet sich bei den eigentlichen Safraninen die Amidgruppe gegenüber der Imidgruppe des Aposafranins in symmetrischer Stellung. Indone und Safranone stehen zu den

[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 361 (1896).

Indulinen bezw. Safraninen in derselben Beziehung wie die Eurhodole zu den Eurhodinen.

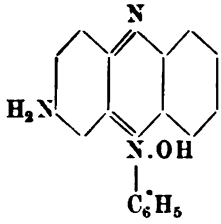
Die gemeinsame Muttersubstanz der Induline und Safranine ist das



Phenylphenazoniumchlorid.

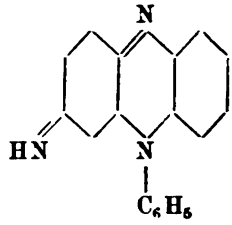
Induline.

o-Chinonform



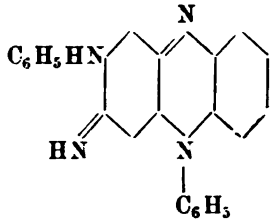
Hydrat (?)

p-Chinonform

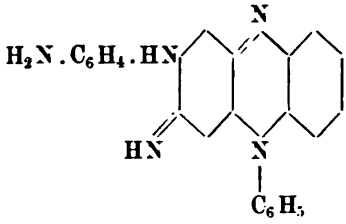


Anhydrid.

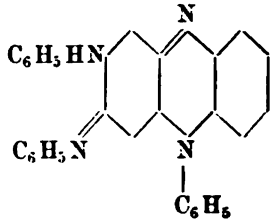
Aposafranin



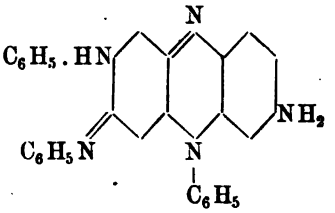
Anilidoaposafranin.
Benzolindulin: „Einfachstes Indulin."



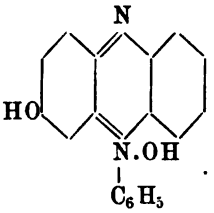
Amidobenzolindulin



Phenylindulin

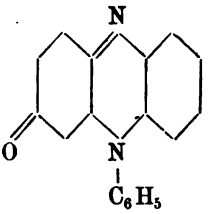


Amidophenylindulin, wasserlöslich.

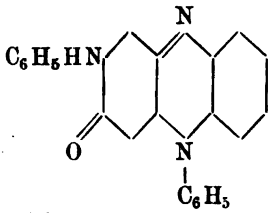


Hydrat (?)

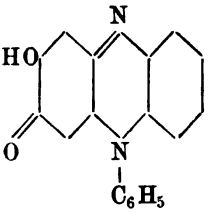
Aposafranon



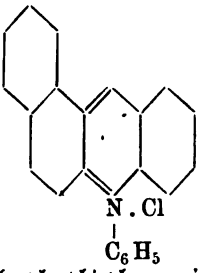
Anhydrid.



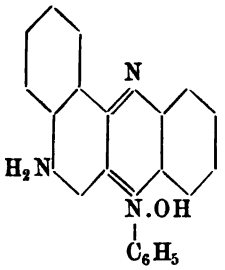
Anilidoaposafranon, Benzolindon



Oxyaposafranon

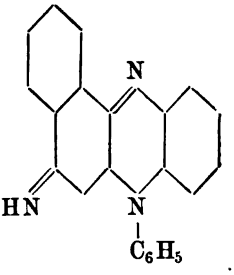


Phenylnaphtophenazoniumchlorid.

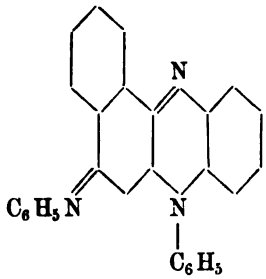


Hydrat

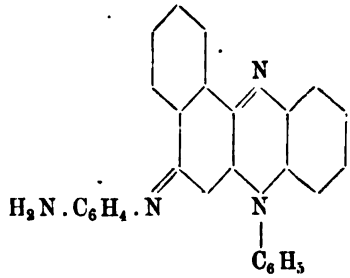
Rosindulin



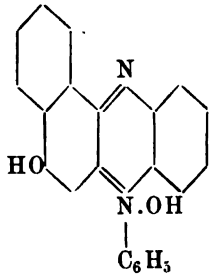
Anhydrid.



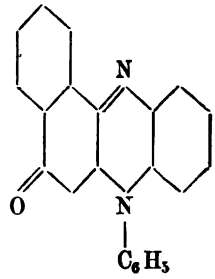
Phenylrosindulin [1])



Amidophenylrosindulin

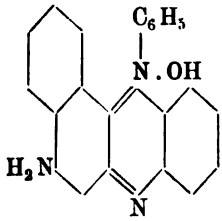


Hydrat

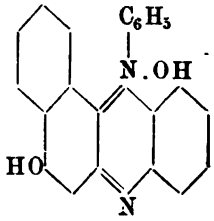


Anhydrid.

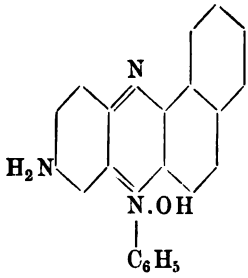
Rosindon [2])



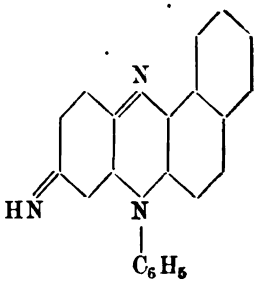
ψ-Rosindulin



ψ-Rosindon



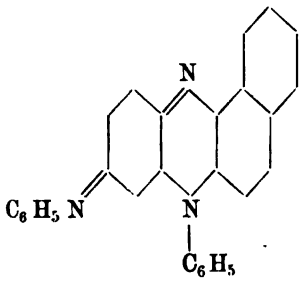
Hydrat



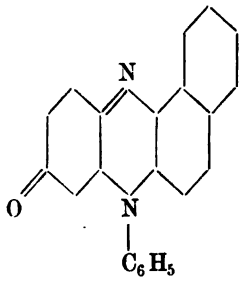
Anhydrid.

i-Rosindulin,

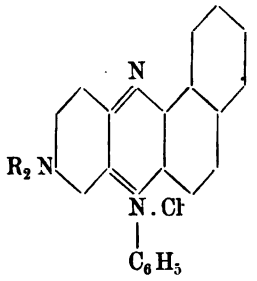
[1]) Die Sulfosäuren bilden den Azocarmin des Handels. — [2]) Die Sulfosäuren gehen im Handel als Rosindulin G bezw. 2 G.



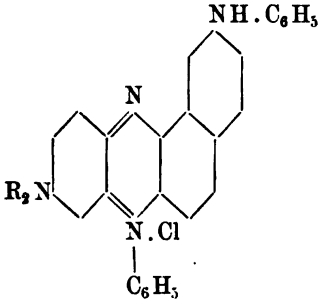
Phenyl-i-Rosindulin



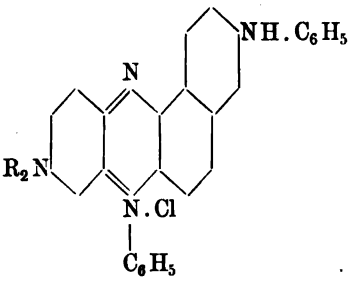
i-Rosindon



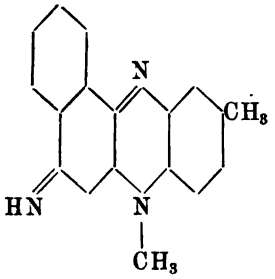
Neutralblau

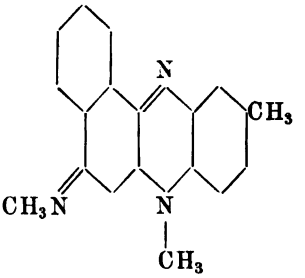


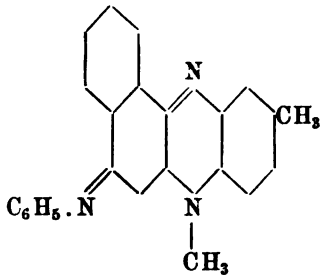
Baseler Blau

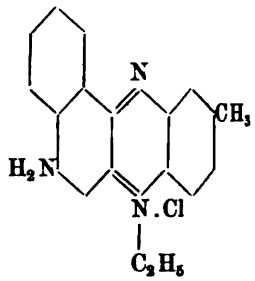


Azingrün.





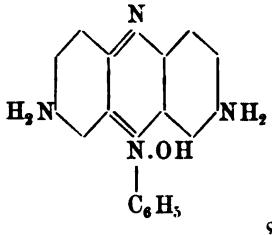


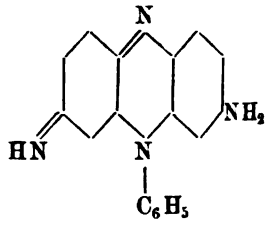


Indulinscharlach

Am Stickstoff alkylirte Rosinduline.

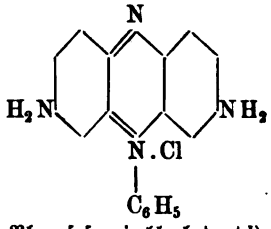
Safranine.



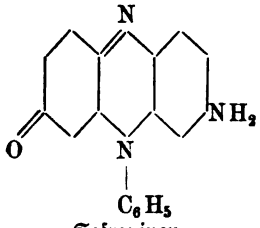


Phenosafranin

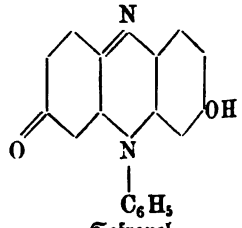
o-chinoide Hydratform — p-chinoide Anhydridform.



Phenosafraninchlorhydrat [1])

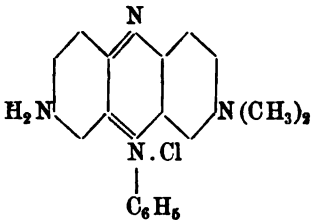


Safraninon

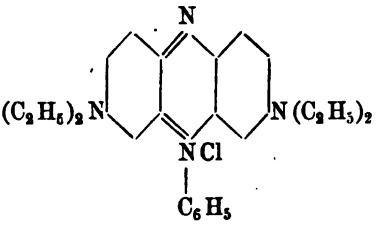


Safranol

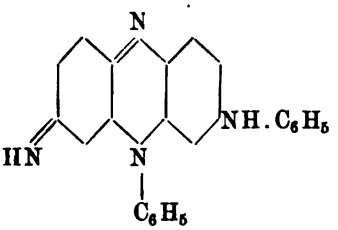
[1]) Das Handelssafranin besteht aus Homologen des Phenosafranins.



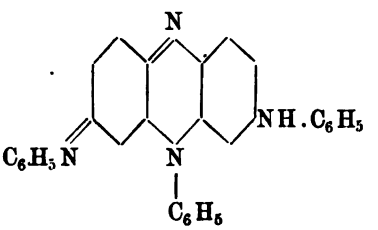
Methylenviolett [1])



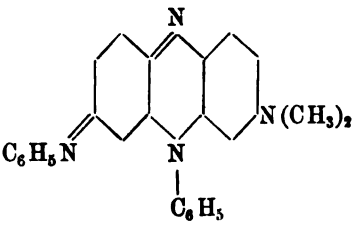
Amethystviolett



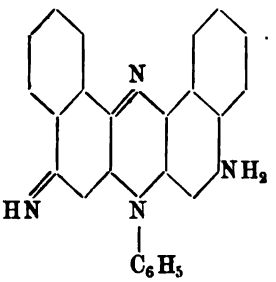
Phenomauveïn [2])



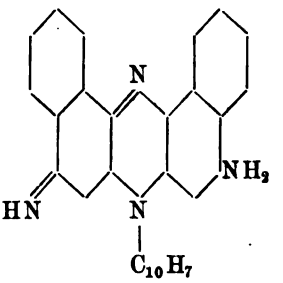
Phenylmauveïn



Indazin [3]).

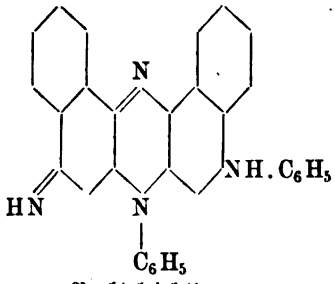


Naphtylroth
Naphto-Phenosafranin

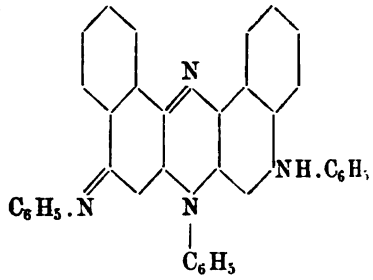


Magdalaroth
Naphtosafranin

[1]) Clematin und Girofté sind Homologe des Methylenviolett. — [2]) Das Handelsmauveïn besteht aus Homologen des Phenomauveïns. — [3]) Metaphenylenblau ist ein Homologes des Indazins.

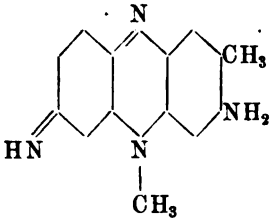


Naphtylviolett

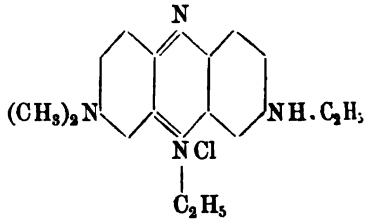


Naphtylblau

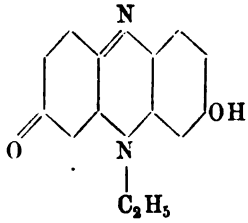
Naphto-Phenomauveïne.



Methotolusafranin



Echtneutralviolett

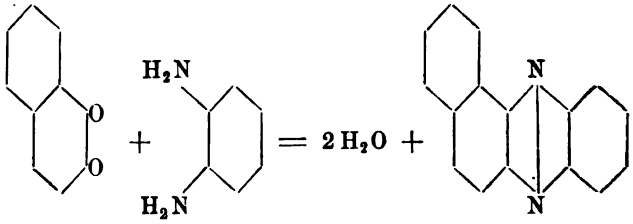


Aethosafranol

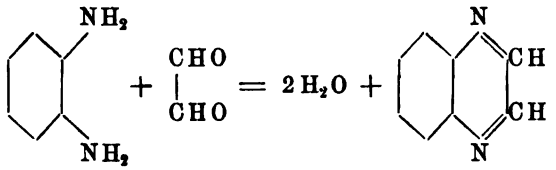
Am Azinstickstoff alkylirte Safranine.

Chinoxalinfarbstoffe und Azoniumbasen.

Die im vorigen Abschnitte besprochenen Farbstoffe können zum Theil als Chinoxalinderivate bezeichnet werden, sofern sie sich nämlich von den Phenazinen ableiten, welche ja ihrerseits in die Classe der Chinoxaline gehören. Nun sind aber die Phenazine, welche z. B. durch Condensation von o-Diaminen mit aromatischen o-Diketonen entstehen:

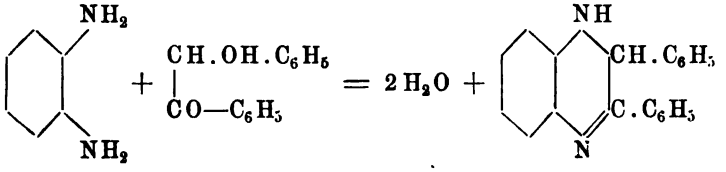


keineswegs die einfachsten Chinoxaline, wie denn auch Hinsberg, der Entdecker dieser interessanten Classe organischer Verbindungen, zunächst solche Chinoxaline darstellte, welche aus o-Diaminen und aliphatischen Diketonen bezw. Aldehyden entstehen. So wird das typische Chinoxalin aus o-Phenylendiamin und Glyoxal erhalten[1]):

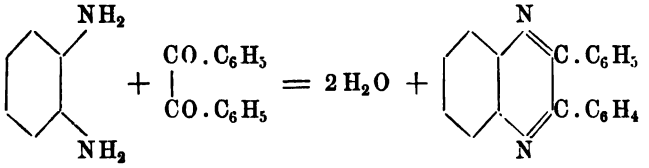


Der Unterschied dieser Körper von den Phenazinen besteht darin, daß bei letzteren der Azinring zwischen zwei Benzolresten steht, wodurch eine dem Anthracen analoge Verbindung entsteht (s. den vorigen Abschnitt), während er in den einfachen Chinoxalinen nur einseitig mit einem Benzolreste verwachsen ist.

Während nun die bisher bekannten Körper der letzteren Art im Allgemeinen farblose Verbindungen sind, wurden kürzlich von verschiedenen Seiten Vertreter der Reihe dargestellt, welche mit hervorragendem Farbstoffcharakter begabt sind. Die eine Gruppe dieser Verbindungen wurde von O. Fischer entdeckt[2]). Sie entstehen durch Condensation von o-Diaminen mit α-Ketonalkoholen, wie Benzoïn, und sind dieser Bildung wie ihrer Zusammensetzung nach als bihydrirte Chinoxaline zu bezeichnen, z. B.:



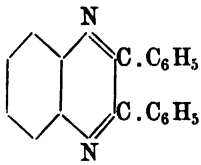
Merkwürdiger Weise sind diese Dihydrochinoxaline lebhaft gelb gefärbt und zeigen in ätherischer oder benzolischer Lösung eine intensiv gelb- oder braungrüne Fluorescenz, Eigenschaften, welche den nicht hydrirten Chinoxalinen abgehen. So ist das Diphenylchinoxalin, welches durch Condensation von Benzil und o-Phenylendiamin entsteht:



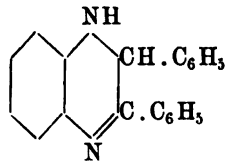
farblos und ohne Fluorescenz.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 318 (1884). — [2]) Ibid. 24, 719 (1891); 25, 2826 (1892).

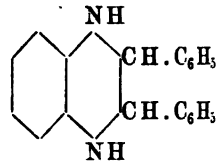
Wird das Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür behandelt, so geht es in Dihydrodiphenylchinoxalin über; durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in der Wärme nimmt es vier Atome Wasserstoff auf [1]). Es entstehen dabei zwei wahrscheinlich raumisomere Tetrahydrodiphenylchinoxaline, welche im Gegensatz zu der zweifach hydrirten Verbindung farblos sind. Da auch die nicht hydrirten Chinoxaline keine Farbe besitzen, so haftet also bemerkenswerther Weise der Farbstoffcharakter an den Zwischenproducten



Diphenylchinoxalin, ungefärbt

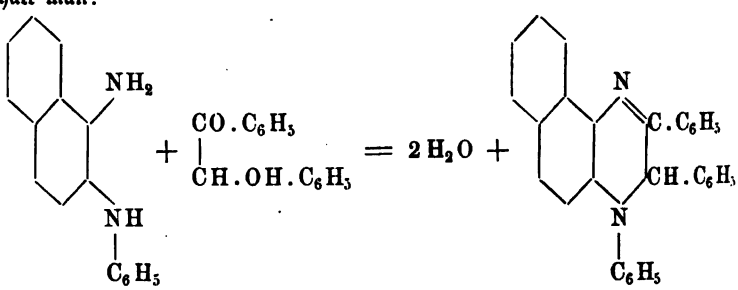


Dihydrodiphenylchinoxalin, gelb, fluorescirend

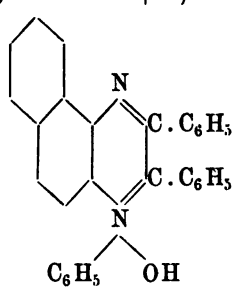


α- u. β-Tetrahydrodiphenylchinoxalin, farblos.

Die Dihydrochinoxaline gehen durch Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen sehr leicht in die nicht hydrirten Verbindungen über, so daß bei ihrer Darstellung zweckmäßig der Zutritt von Luft ausgeschlossen wird. Anders verläuft die Oxydation bei solchen Dihydrochinoxalinen, deren Imidwasserstoff durch organische Reste ersetzt ist. Hier bilden sich, wie O. Fischer in Gemeinschaft mit M. Busch gefunden hat [2]), die von Witt (s. w. u.) entdeckten Azoniumbasen. Aus Benzoïn und β-Phenylnaphtylendiamin erhält man:

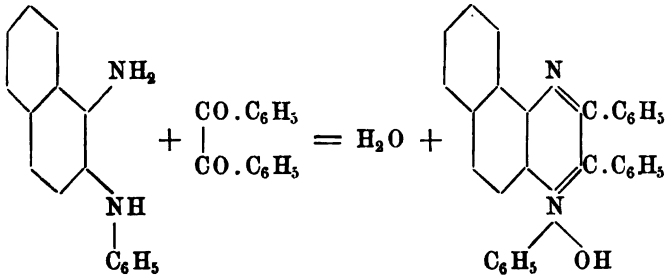


und aus letzterem durch Oxydation mit Eisenchlorid die Azoniumbase:

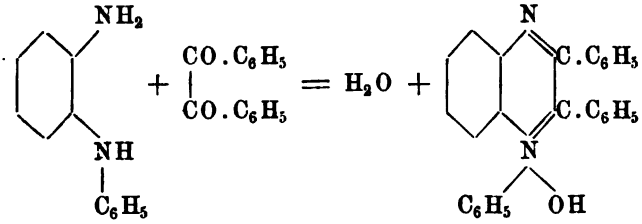


[1]) O. Hinsberg u. F. König, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2181 (1894). — [2]) Ibid. 24, 1870, 2679 (1891).

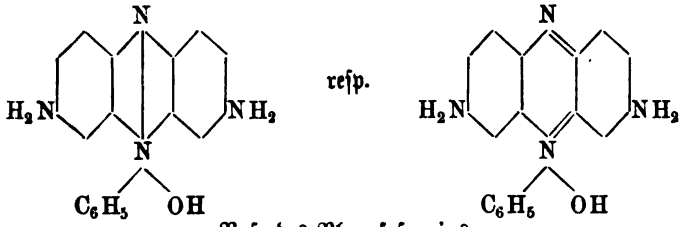
Die Azoniumbasen sind von O. N. Witt entdeckt worden[1]); er erhielt sie durch Einwirkung von α-Diketonen, wie Benzil auf am Stickstoff substituirte o-Diamine. Die obige Base entsteht so im Sinne der Gleichung



Der einfachste Vertreter dieser Reihe wurde von F. Kehrmann und J. Messinger[2]) dargestellt aus Phenyl-o-Phenylendiamin und Benzil:



Er bildet schwefelgelbe Prismen, welche bei 134 bis 135° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz lösen. Die Azoniumbasen sind insofern von besonderem Interesse, als sie in naher Beziehung zu den Safraninen stehen, welche gleichfalls in gewissem Sinne als Azoniumverbindungen aufzufassen sind:



Base des Phenosafranins.

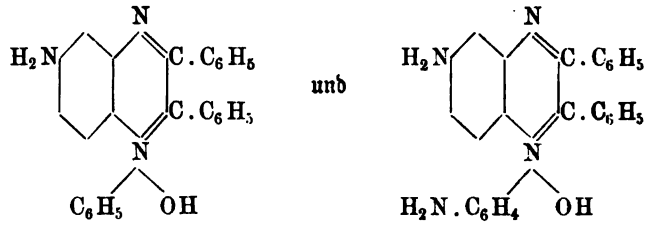
Amidirte Azoniumbasen erhielten F. Kehrmann u. J. Messinger[3]) durch Condensation von Benzil mit Amidoderivaten des Phenyl-o-Phenylendiamins, z. B.:

$C_6H_5 . \overset{1}{N}H . C_6H_3(\overset{2,4}{N}H_2)_2$ und $H_2\overset{4}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{N}H . C_6H_3(\overset{2,4}{N}H_2)_2$

Amidophenyl-o-Phenylendiamin oder Diamidodiphenylamin — Diamidophenyl-o-Phenylendiamin oder Triamidodiphenylamin.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1183 (1887). — [2]) Ibid. 24, 1239 (1891). — [3]) Ibid. 25, 1627 (1892).

Diese gaben mit Benzil die beiden Azoniumbasen:



Wie die Formeln zeigen, stehen auch diese Körper den Safraninen nahe; sie zeigen auch einen ähnlichen Farbstoffcharakter wie diese, besitzen indessen nicht annähernd die Färbekraft der vom Phenazin und Naphtophenazin sich ableitenden echten Safranine. — Die Stellung der einen Amidgruppe geht übrigens aus der Bildungsweise nicht unzweideutig hervor; sie könnte vielleicht auch im Sinne der Safraninformel zu verändern sein.

Eine andere interessante Azoniumbase erhielt O. N. Witt[1]) bei Gelegenheit einer in Gemeinschaft mit Chr. Schmidt ausgeführten und bereits in dem Abschnitte „Azofarbstoffe", S. 1255, erwähnten Untersuchung über die Umlagerung der Azokörper unter dem Einflusse reducirender Agentien. Die Aether des Benzolazo-α-Naphtols erleiden bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure die früher besprochene „Semidinumlagerung":

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ C_2H_5O.C_{10}H_6.N \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_2H_5O.C_{10}H_6.NH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_2H_5O.C_{10}H_5.NH_2. \end{array}$$

Durch ihre Reactionen erwies sich die erhaltene Base als ein phenylirtes o-Diamin; mit Amylnitrit giebt sie ein Azoimid, mit Ameisensäure eine Methenylbase, und mit Benzil vereinigt sie sich zu einem Chinoxalin:

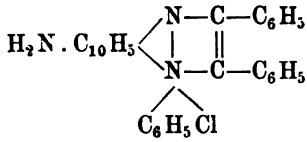
$$C_2H_5O.C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array}\right. + HCl + \begin{array}{c} CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{array} = C_2H_5O.C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{c} N-C.C_6H_5 \\ | \quad \| \\ N-C.C_6H_5 \end{array}\right. C_6H_5Cl + 2H_2O$$

einem Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorid. Dasselbe bildet gelbe, schimmernde Nadeln, deren Lösungen rein gelb sind und eine leuchtendgrüne Fluorescenz besitzen. — Mit Phenanthrenchinon bildet die Base ein ähnliches Condensationsproduct wie mit Benzil.

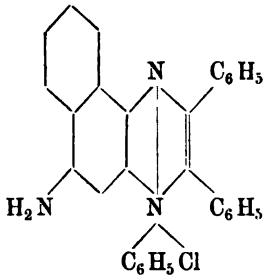
Die in dem Stilbazoniumchlorid enthaltene Aethoxylgruppe besitzt eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit. Wird das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 120° erhitzt, so wird die Aethergruppe durch Amid ersetzt, und es entsteht die Verbindung

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, 1013, 2003 (1892).



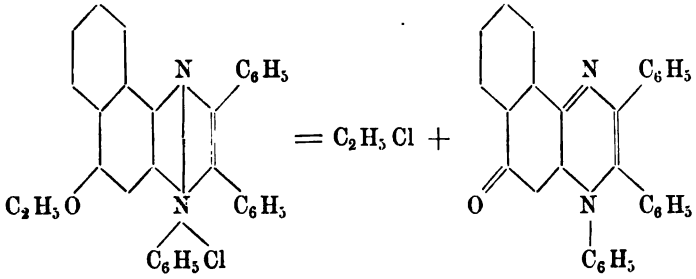
welche von Witt als ein Safranin bezeichnet wird, und auch eine den Safraninen ähnliche Constitution besitzt. Sie bildet scharlachrothe Nädelchen mit grünem, metallischem Flächenglanz, und besitzt die typischen Eigenschaften eines Safranins. Die Lösungen zeigen schwache, grüngelbe Fluorescenz; Seide, Wolle und Baumwolle werden durch dieselben leuchtend rosa gefärbt. Die folgende Formulirung läßt die Beziehungen des Farbstoffes zu den Safraninen deutlicher hervortreten:



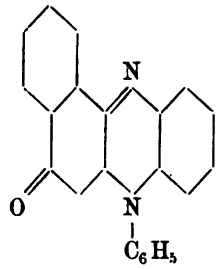
Amidophenylnaphtostilbazoniumchlorid.

Die Analogie ist freilich nur eine partielle; sie trifft aber offenbar gerade diejenigen Atomgruppen, welche von bestimmendem Einfluß auf die färbenden Eigenschaften der Verbindung sind.

Wird das Aethoxyl-Stilbazoniumchlorid mit p-Toluidin erhitzt, so tritt an Stelle der Aethoxylgruppe der p-Toluidinrest, und es entsteht ein roth-violetter Farbstoff. Durch bloßes Erhitzen für sich allein aber geht das Chlorid unter Abspaltung von Chloräthyl in ein Phenylnaphto-Stilboros-indon über:

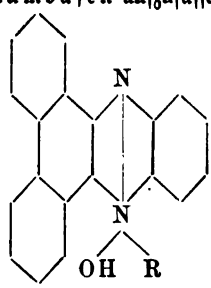


Dasselbe ist dem Rosindon



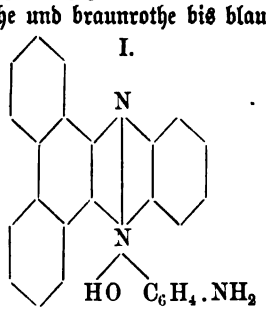
analog; es ist ein Farbstoff, welcher als solcher, oder in Form seiner Sulfosäure, Seide roth färbt. Durch die Darstellung dieses Körpers wurde eine interessante Beziehung der Azoniumbasen zu den Indulinen hergestellt.

Durch Condensation von Phenanthrenchinon mit monosubstituirten Derivaten des o-Phenylendiamins, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NHR \end{matrix}$ oder von Amidoderivaten dieser Körper erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) lösliche, basische Farbstoffe, welche als „am Azinstickstoff" substituirte Phenanthrophenazine bezeichnet werden. Nach ihrer Bildungsweise sind dieselben wohl auch als Azoniumbasen aufzufassen:

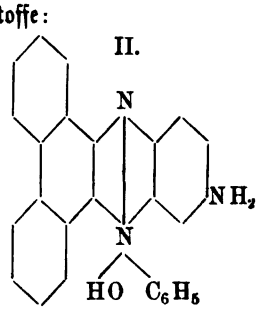


Die Körper dieses Typus sind gelbe Farbstoffe. Durch Eintritt basischer Gruppen in den am Azinstickstoff befindlichen Rest R (I.) wird dieser Farbcharakter wenig geändert; der Eintritt einer basischen Gruppe in den Phenylrest des Azinringes dagegen, besonders in der m-Stellung zur Azoniumgruppe (II.), erzeugt rothe und braunrothe bis blaue Farbstoffe:

I.



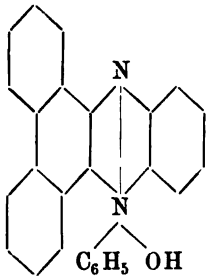
II.



---

[1]) D. R.-P. Nr. 79570 vom 8. August 1893.

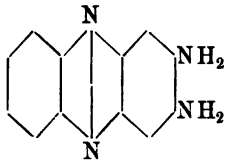
Besonders hervorgehoben werden z. B. die mittelst Monomethyl-o-Tolylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{N}HCH_3$, Monoäthyltriamidotoluol, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{N}HC_2H_5.\overset{6}{N}H_2$, Amidodiphenyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{N}HC_6H_5.\overset{4}{N}HC_6H_5$ erhaltenen Producte u. s. f. Der Körper aus Phenanthrenchinon und o-Amidodiphenylamin:



wird als Chlorhydrat unter dem Namen Flavindulin O in den Handel gebracht [1]).

Fluorindine.

Zu den Chinonimidkörpern gehört auch eine eigenthümliche Classe von Farbstoffen, welche schon vor längerer Zeit ziemlich gleichzeitig von H. Caro und O. N. Witt entdeckt und von Ersterem mit dem Namen Fluorindine belegt worden sind. Sie entstehen einerseits durch Erhitzen von Azophenin [2]), andererseits aus dem unsymmetrischen Diamidophenazin:

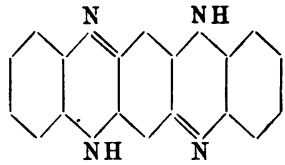


jener rothen krystallinischen Verbindung, welche von P. Grieß schon vor langer Zeit als Oxydationsproduct des o-Phenylendiamins beobachtet worden ist [3]), durch Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin. Auch noch durch andere Reactionen werden Fluorindine gebildet; insbesondere treten sie unter Umständen als Zwischenproducte in der Indulinschmelze auf. Es sind schwer lösliche, in Lösung rothviolette, in den Salzen grünblaue Farbstoffe von intensiv rother Fluorescenz.

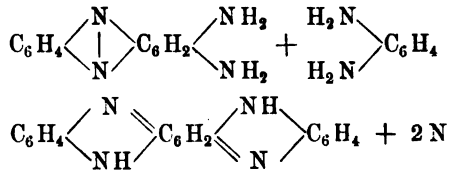
Die Constitution der Fluorindine war lange Zeit vollkommen unbekannt geblieben. Erst vor wenigen Jahren ist sie durch O. Fischer und E. Hepp [4]) aufgeklärt worden. Danach kommt dem einfachsten Vertreter der Gruppe die folgende Formel zu:

---

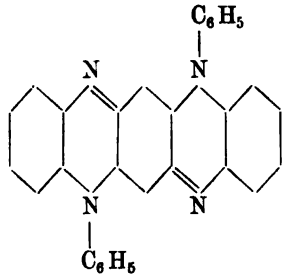
[1]) H. Erdmann, Chem. Industrie 19, 9. — [2]) Siehe oben S. 1561. — [3]) Siehe oben S. 1519. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 2789 (1890).



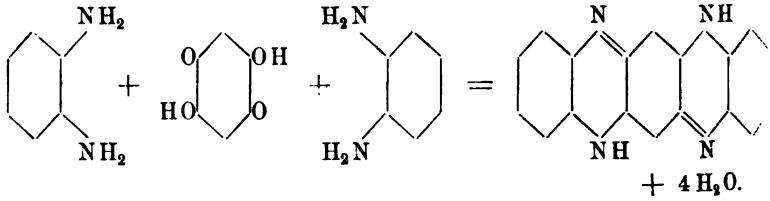
Die Entstehung dieses Körpers durch Vereinigung von Diamidophenazin und o-Phenylendiamin erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak:



Das aus dem Azophenin entstehende Fluorindin entspricht der Formel



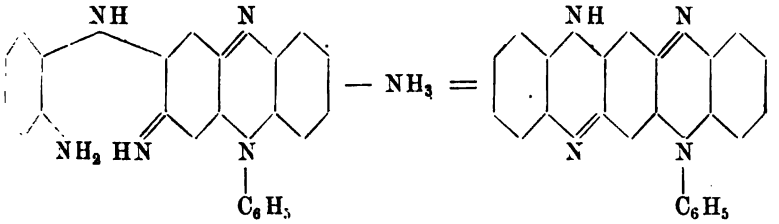
Eine neue Synthese der Fluorindine ist von F. Kehrmann[1]) aufgefunden worden. Er erhielt den einfachsten Vertreter der Gruppe durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxychinon:



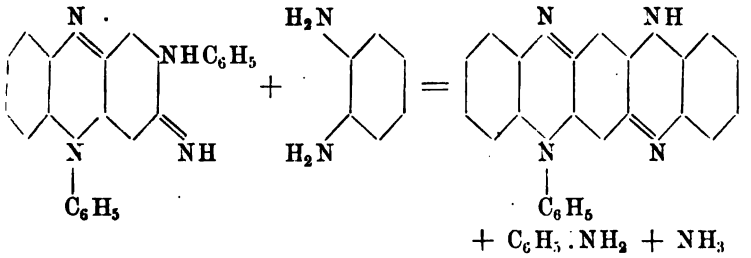
Ein zwischen den beiden bisher formulirten Verbindungen liegendes Fluorindin erhielten O. Fischer und E. Hepp[2]) kürzlich durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Aposafranin. Die Umsetzung erfolgt zunächst in demselben Sinne, wie die entsprechende mit p-Phenylendiamin (s. o. S. 1567). Das dadurch entstehende amidirte Indulin spaltet aber in diesem Falle sofort Ammoniak ab, worauf die zweite Ringschließung erfolgt:

---

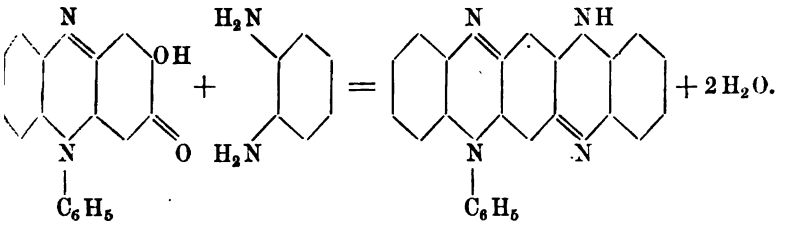
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 3348 (1894). — [2]) Ibid. 29, 367 (1896).



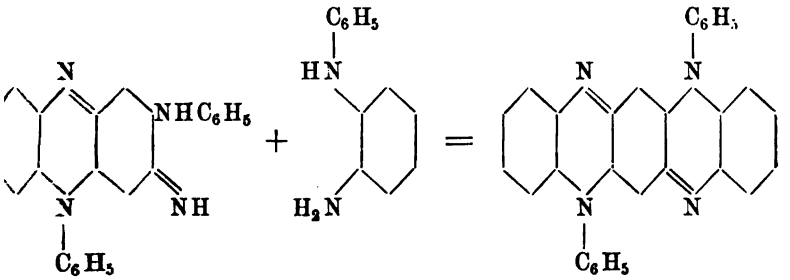
Derselbe Körper entsteht durch Condensation von o-Phenylendiamin-chlorhydrat mit Anilidoaposafranin[1]):



und ferner auch mit 2-Oxyphenylphenazon[2]):

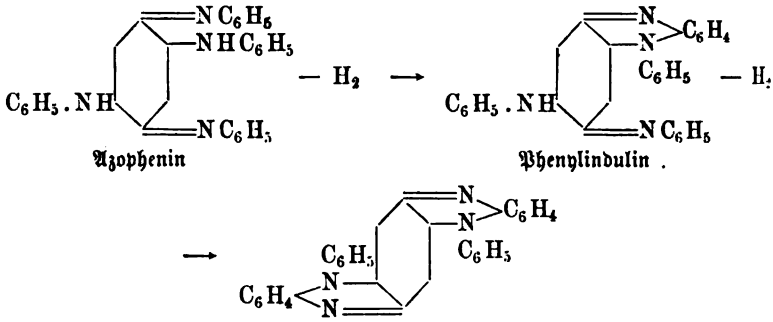


Das zweifach phenylirte Fluorindin entsteht, ganz analog dem einfach phenylirten Körper, aus Anilidoaposafranin und Phenyl-o-Phenylendiamin[3]):

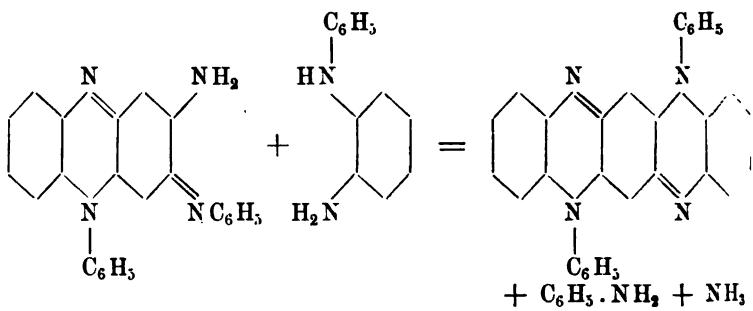


[1]) F. Kehrmann u. H. Bürgin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1248 (1896). — [2]) Dieselben, l. c. — [3]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 293 (1895); 29, 1607 (1896).

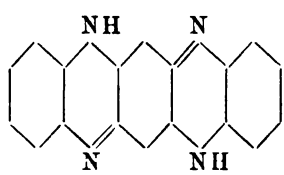
Ferner bildet es sich in geringer Menge durch Erhitzen von Phenylindulin. Dagegen wird es durch Oxydation von Azophenin mit so guter Ausbeute erhalten, daß diese Reaction sich zu einer bequemen Darstellung gestaltet. O. Fischer und E. Hepp erläutern den Vorgang in folgender Weise [1]):



Ferner erhielten F. Kehrmann und H. Bürgin [2]) denselben Körper durch Condensation von o-Amidodiphenylamin mit Diphenyldiamidophenazin:



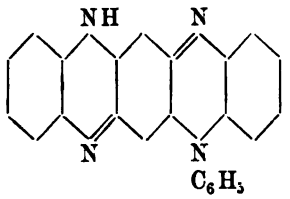
Zur Nomenclatur dieser Farbstoffe ist zu bemerken, daß O. Fischer und E. Hepp zuerst die aus Azophenin entstehende Verbindung als Fluorindin κατ' ἐξοχήν, die einfachere Verbindung aus o-Phenylendiamin dagegen als Homofluorindin bezeichnet hatten. Auf Anregung von R. Nietzki [3]) ist aber dann der Name Fluorindin für den einfachsten Vertreter der Gruppe bestimmt worden, wonach die übrigen Verbindungen als substituirte Fluorindine zu bezeichnen sind:



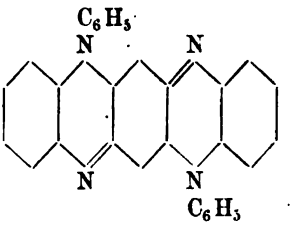
Fluorindin

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2288 (1895). — [2]) Ibid. 29, 1252 (1896). — [3]) Chemie d. organ. Farbstoffe, II. Auflage, S. 231.



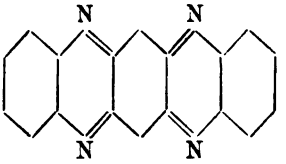
Phenylfluorindin



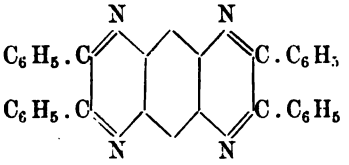
Diphenylfluorindin.

F. Kehrmann bezeichnet das einfachste Fluorindin als Phenofluorindin, wonach die beiden phenylirten Verbindungen die Namen Phenyl- bezw. Diphenylphenofluorindin erhalten.

Gegen die vorstehenden, von O. Fischer und E. Hepp vertretenen Anschauungen über die Natur der Fluorindine sind von R. Nietzki Einwendungen erhoben worden[1]). In Folge dessen hat sich zwischen den Genannten eine interessante Discussion entsponnen, an welcher auch F. Kehrmann theilnahm[2]). Nietzki hatte hervorgehoben, daß ein Körper von der für das einfachste Fluorindin angenommenen Formel durch Oxydation in ein Triphendiazin



übergehen müßte. Dem gegenüber wird von O. Fischer und E. Hepp, sowie von Kehrmann die Unwahrscheinlichkeit der Existenz solcher Di-o-Diazine behauptet. Nietzki hat nun durch Condensation von symmetrischem Tetraamidobenzol mit Benzil ein solches Diazin



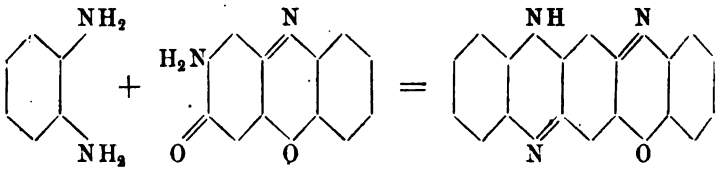
erhalten. Dieses geht durch mäßige Reduction in einen blauen Farbstoff über, welcher aber nicht die Eigenschaften eines Fluorindins, vor Allem keine Fluorescenz besitzt. Kehrmann widerspricht diesem Argumente mit dem Hinweise darauf, daß der Nietzki'sche Körper doch in seiner Constitution von den Fluorindinen abweicht, und daß zuweilen Körper von ähnlicher Constitution abweichende Eigenschaften haben; so das stark fluorescirende Rosindulin und das nicht fluorescirende Aposafranin. — Ferner hatte Nietzki die synthetischen Beweise für die Constitution der Fluorindine für hinfällig erklärt, weil die

[1]) Chemie d. organ. Farbstoffe, II. Auflage, S. 231. — [2]) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 293 (1895); R. Nietzki, ibid. 28, 1357 (1895); F. Kehrmann, ibid. 28, 1543 (1895).

betreffenden Körper nicht analysirt seien; diese Analysen sind nun inzwischen von Kehrmann mitgetheilt worden.

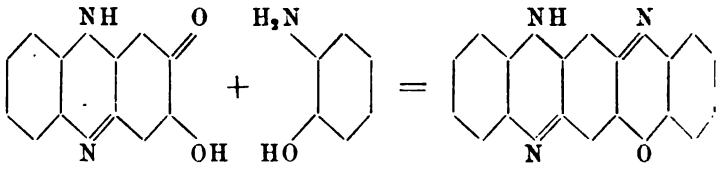
Uebrigens können die Fischer-Hepp'schen Fluorindinformeln jetzt wohl auch durch die zahlreichen inzwischen ausgeführten und im Obigen mitgetheilten Synthesen als bewiesen angesehen werden.

Das durch Oxydation von o-Amidophenol entstehende Amidophenoxazon (s. S. 1485) giebt mit o-Phenylendiamin das dem einfachsten Fluorindin analoge Triphenazinoxazin:



$+ NH_3 + H_2O.$

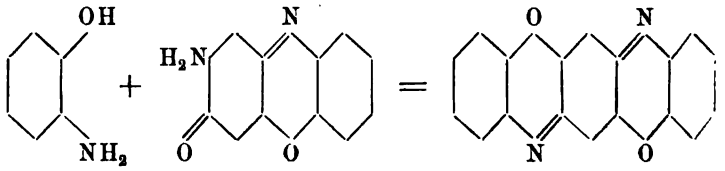
Derselbe Körper entsteht auch durch Condensation von o-Amidophenol mit Dioxyphenazin:



Dioxyphenazin (tautomere Form)

$+ 2 H_2O.$

Das Triphenazinoxazin bildet grünlich schimmernde, undeutliche Krystallaggregate und giebt feurig fluorescirende Lösungen. Wird das Oxydationsproduct des o-Amidophenols mit salzsaurem o-Amidophenol erhitzt, so erhält man das schon früher von P. Seidel dargestellte Triphendioxazin[1]):

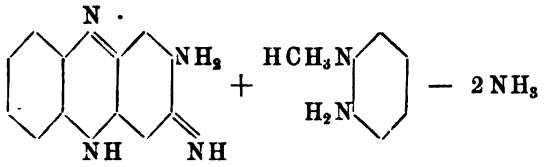


$+ NH_3 + H_2O.$

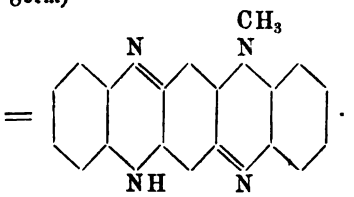
Durch Condensation von Diamidophenazin mit Monomethyl-o-Phenylendiamin erhielten O. Fischer und E. Hepp ein Methylfluorindin, welches einigermaßen den am Azinstickstoff alkylirten Indulinen und Safraninen entspricht:

---

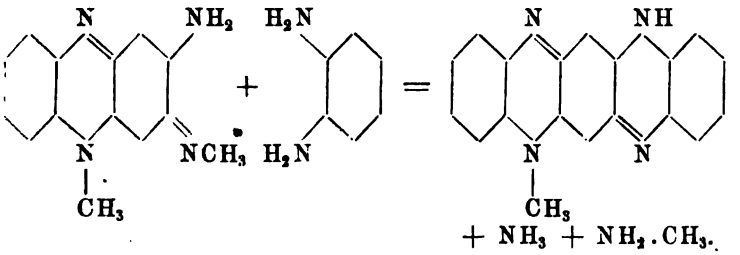
[1]) Dasselbe kann auch direct durch Oxydation des o-Amidophenols erhalten werden.



Diamidophenazin
(tautomere Form)



Die umgekehrte Reaction verwirklichten F. Kehrmann und H. Bürgin[1]):



Alkylirte oder phenylirte Fluorindine erhielt auch die Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz in Cassel[2]) durch verschiedene Reactionen, welche im Princip mit der oben besprochenen Bildung der Fluorindine aus o-Diaminen und Diamidophenazinen übereinstimmen. Die am Azinstickstoff phenylirten Farbstoffe sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direct verwendbar und müssen in Sulfosäuren übergeführt werden; die alkylirten Körper dagegen sind ziemlich wasserlöslich. Der Farbenton ist um so blauer, je mehr Alkyl und je weniger aromatisches Radical sie enthalten (sehr auffallend!).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1253 (1896). — [2]) D. R.-P. Nr. 78601 vom 11. Juni 1893; Nr. 78852 vom 22. Juni 1893.

Thiazolfarbstoffe.

Im Jahre 1887 brachte die Firma Brooke, Simpson u. Spiller in Hackney Wick bei London unter dem Namen Primulin einen von A. Green entdeckten Farbstoff in den Handel, welcher wegen der Eigenartigkeit seiner Anwendung in der Färberei bedeutendes Aufsehen erregte. Es ist ein gelber substantiver Baumwollfarbstoff, und seine Fixirung auf der pflanzlichen Faser erfolgt in alkalischer Lösung auf gleiche Art, wie die der damals freilich noch wenig zahlreichen Benzidinazofarbstoffe. Wird aber die gelb gefärbte Faser in ein schwach angesäuertes Nitritbad gebracht, so geht der gelbe Farbstoff in eine hellrothgelbe Diazoverbindung über, welche durch Waschen mit Wasser nicht entfernt wird und sich nachträglich durch Eintauchen in die Lösungen aromatischer Amine oder Phenole in Azofarbstoffe überführen läßt. Letztere haften dann fest auf der Faser, wodurch mannigfache mehr oder weniger echte Färbungen erzielt werden können. So giebt die Vereinigung des diazotirten Primulins mit β-Naphtol ein kräftiges Roth; mit Resorcin wird auf der Faser ein gelbrother Azofarbstoff erzeugt u. s. f.

Das Beispiel des Primulins hat bald dazu geführt, auch andere substantive Baumwollfarbstoffe auf der Faser zu diazotiren, und sie dann in weitere Azofarbstoffe überzuführen. Die Farbstoffe, welche sich zu einer solchen Behandlung eignen, sind wohl auch als „Ingrainfarben“ bezeichnet worden. Voraussetzung für diese Art der Verwendung ist, daß sie sich ohne Beize direct mit der Baumwollfaser vereinigen; weiter aber noch, daß sie auch mindestens eine primäre, und daher diazotirbare Amidogruppe enthalten. Man ging dann weiter dazu über, in gewissen Fällen die Bildung der Azofarbstoffe ganz in die Faser zu verlegen, und es entstand so eine Reihe von Verfahren, welche zum Theil für die Färberei und den Stoffdruck von erheblicher Bedeutung geworden sind. Besonders das sogenannte Nitraminrothverfahren hat sich in kurzer Zeit Eingang verschafft: es besteht darin, daß man auf das mit alkalischer β-Naphtollösung imprägnirte und darauf getrocknete Gewebe die Diazoverbindung des p-Nitranilins aufdruckt bezw. klotzt.

Das Primulin, dessen Erzeugung auffallender Weise von seinen Erfindern nicht patentirt wurde, ist bald nach seinem Bekanntwerden auch von anderer

Seite dargestellt und unter verschiedenen Namen, wie „Polychromin", „Thiochromogen" ꝛc., in den Handel gebracht worden. In naher Beziehung zum Primulin stehen das Thioflavin T und S der Firma L. Cassella und Co. in Frankfurt a. M. Außerdem wurden ähnliche Azofarbstoffe, wie die auf der Faser mittelst des Primulins erzeugten, auch in Substanz fabricirt; unter ihnen ist in erster Linie ein von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen Erika eingeführter substantiver Baumwollfarbstoff zu nennen. Später ist dann noch eine ganze Anzahl weiterer Producte aufgetaucht, welche ebenfalls zur Gruppe des Primulins zu rechnen sind.

Die chemische Constitution dieser Körper war bei ihrem Auftreten zunächst völlig unbekannt; der Schleier ist aber bald wenigstens so weit gelüftet worden, daß man die Frage für die meisten mit ziemlicher Sicherheit beantworten konnte. C. Duisberg u. W. Pfitzinger nahmen in den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. zu Elberfeld eine Untersuchung des Primulins vor, und fanden im Jahre 1888, daß das Handelsproduct das Natriumsalz einer schwefelhaltigen Base ist, welche schon seit längerer Zeit bekannt ist und durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhalten wird [1]). Die weitere Untersuchung wurde dann von P. Jacobson [2]) einerseits und L. Gattermann [3]) in Gemeinschaft mit W. Pfitzinger andererseits geführt, wodurch man zur Auffindung der den Primulinkörpern gemeinsamen und für sie charakteristischen Atomgruppirung gelangte.

Die Umsetzung von Schwefel mit aromatischen Aminen bei deren Siedetemperatur ist wohl zuerst von V. Merz und W. Weith [4]) eingehender studirt worden. Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff erhielten sie so aus Anilin das Thioanilin:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + S_2 = S\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} + H_2S$$

und aus p-Toluidin das ganz analoge Thiotoluidin:

$$S\begin{cases} C_6H_3.CH_3.NH_2 \\ C_6H_3.CH_3.NH_2 \end{cases}$$

wobei sich ein Zusatz von Bleioxyd, welches den Schwefelwasserstoff bindet, als vortheilhaft erwies. — Aus Diphenylamin entsteht durch dieselbe Reaction das Thiodiphenylamin:

$$S\begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{cases}\!\!>NH$$

die Muttersubstanz der Methylenblaugruppe [5]).

Später nahm die Firma Dahl u. Co. in Barmen [6]) ein Patent auf die Darstellung eines „neuen Thio-p-Toluidins", welches sie durch Erhitzen von

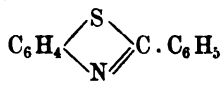
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 423 (1889). — [2]) Ibid. 330, 1372. — [3]) Ibid. 422, 1063; s. auch Green, ibid. 968; R. Anschütz u. G. Schultz, ibid. 580. — [4]) Ibid. 4, 384 (1871). — [5]) A. Bernthsen, Ann. 230, 77. — [6]) D. R.-P. Nr. 35790 vom 7. Nov. 1885.

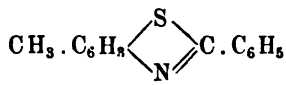
p-Toluidin und Schwefel ohne Anwendung von Bleioxyd auf 175 bis 185° erhielt und zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzte (das Thio-p-Toluidin von Merz und Weith wird schon bei 140° gebildet). — Dieser Körper ist auch das Ausgangsmaterial oder ein vielleicht nicht immer isolirtes Zwischenproduct für die Darstellung des Primulins. Seine nähere Untersuchung ergab, daß es nicht mit dem Thiotoluidin von Merz und Weith isomer, sondern um vier Wasserstoffatome ärmer ist als dieses, weshalb es mit dem etwas schleppenden Namen Dehydrothiotoluidin belegt wurde:

$C_{14}H_{16}N_2S$	$C_{14}H_{12}N_2S$
Thiotoluidin	Dehydrothiotoluidin.

Das Dehydrothiotoluidin enthält noch eine Amidgruppe. Wird diese eliminirt, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{11}NS$, welche sich als ein Homologes des von A. W. Hofmann[1]) entdeckten Benzenylamidophenylmercaptans erwies:

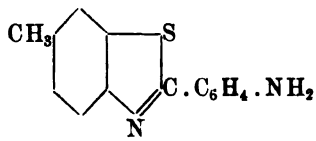


Benzenylamidophenylmercaptan

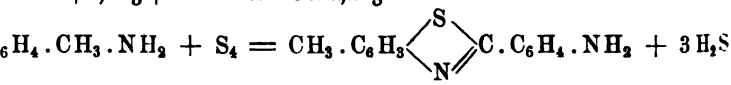


Benzenylamidotolylmercaptan.

Hiernach und in Rücksicht auf seine Bildung aus p-Toluidin und Schwefel kommt dem Dehydrothiotoluidin die folgende weiter aufgelöste Formel zu:



Seine Entstehung findet in der Gleichung

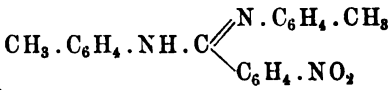


ihren Ausdruck. Von den in den beiden Molecülen des p-Toluidins enthaltenen Methylgruppen bleibt also die eine unverändert, während die andere unter Abspaltung ihrer Wasserstoffatome an dem Condensationsprocesse den wesentlichsten Antheil hat.

Diese Auffassung wurde später durch eine weitere Synthese des Dehydrothiotoluidins durch L. Gattermann und O. Neuberg[2]) bestätigt. Sie condensirten zunächst p-Toluidin mit p-Nitrobenzoylchlorid zu p-Nitrobenztoluid:

$$CH_3.C_6H_4.NH_2 + ClCO.C_6H_4.NO_2$$
$$= CH_3.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2 + HCl.$$

Dieses ergab mit Phosphorpentachlorid das Amidchlorid, $CH_3.C_6H_4.NH.CCl_2.C_6H_4.NO_2$, und letzteres mit p-Toluidin das Amidin:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 2359 (1879). — [2]) Ibid. 25, 1081 (1892).

Wird dieses Amidin zwei Tage lang mit Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzt, so spaltet es sich in Tolylsenföl und Thionitrobenztoluid:

$$CH_3.C_6H_4.NH.C\begin{cases}=N.C_6H_4.CH_3\\ -C_6H_4.NO_2\end{cases} + CS_2 =$$

$$CS{=}N.C_6H_4.CH_3 + CH_3.C_6H_4.NH.C\begin{cases}=S\\ -C_6H_4.NO_2\end{cases}$$

Durch Oxydation dieses Thioamides mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird dann eine Nitroverbindung erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung dem Dehydrothiotoluidin entspricht:

$$CH_3.C_6H_4.NH.C\begin{cases}=S\\ -C_6H_4.NO_2\end{cases} + O$$

$$= H_2O + CH_3.C_6H_3\begin{cases}-S-\\ -N=\end{cases}C.C_6N_4.NO_2.$$

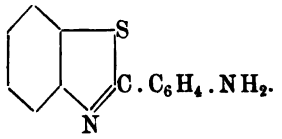
Sie konnte in der That durch Reduction der Nitrogruppe in Dehydrothiotoluidin übergeführt werden.

Das Dehydrothiotoluidin zeigt in seinen Lösungen eine schöne blaue Fluorescenz, aber es besitzt keinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Es steht jedoch in naher Beziehung zu den Farbstoffen der Primulingruppe. Aus dem Primulin selbst konnte es durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhalten werden. Wird die Reaction, welche zu seiner Bildung führt, durch Anwendung einer größeren Menge Schwefel und höhere Temperatur gesteigert, so entsteht statt seiner die Base des Primulins, welche durch Sulfirung das Primulin selbst liefert. Dieser Proceß und die Constitution der Primulinbase ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Gattermann hat es wahrscheinlich gemacht, daß die letztere durch Zusammentritt mehrerer Dehydrothiotoluidinmolecüle entsteht, wonach ihr etwa die Formel

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}-S-\\ -N=\end{cases}C.C_6H_3\begin{cases}-S-\\ -N=\end{cases}C.C_6H_3\begin{cases}-S-\\ -N=\end{cases}C.C_6H_4.NH_2$$

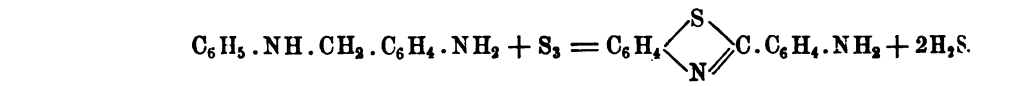
oder eine dieser ähnliche zu ertheilen wäre. Vielleicht entstehen auch mehrere solcher Condensationsproducte neben einander.

Eine nähere Betrachtung der Dehydrothiotoluidinformel zeigt, daß diese Base einer Reihe angehört, deren erstes Glied sich von ihr durch das Fehlen einer Methylgruppe unterscheiden muß:



Dieser Körper, welcher sich zum Dehydrothiotoluidin verhält wie das Benzenyl-

amidophenylmercaptan zum Benzenylamidotolylmercaptan (s. oben), ist vor einigen Jahren in Patenten der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. beschrieben worden[1]); er entsteht durch Erhitzen von p-Amidobenzylanilin mit Schwefel auf 170 bis 180°:



$$C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2 + S_3 = C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C_6H_4.NH_2 + 2H_2S.$$

Die als Amidobenzenylamidophenylmercaptan oder kürzer Dehydrothioanilin[2]) zu bezeichnende Base bildet ein rothgelbes, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Sulfat; sie enthält in der That eine diazotirbare NH_2-Gruppe. Erhitzt man sie auf 240 bis 250°, so geht sie unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwickelung in eine neue schwefelhaltige Base über, welche gleichfalls noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält, aber so schwach basisch ist, daß sie mit Säuren keine beständigen Salze bildet. Beide Basen gehen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren über.

Eine Sulfosäure des Dehydrothioanilins stellten A. G. Green u. R. Clayton in Manchester[3]) dar, und benutzten sie gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Ein höheres Homologes des Dehydrothiotoluidins wurde von R. Anschütz u. G. Schultz[4]) durch Erhitzen von Amido-m-Xylol mit Schwefel erhalten. Auch in diesem Falle entstehen je nach Temperatur und Mengenverhältnissen verschiedene Producte. Wendet man 2 oder besser mehr als 2 Mol. Xylidin auf 4 Atome Schwefel an, und hält die Temperatur unter 200°, so entsteht im Wesentlichen das dem Dehydrothiotoluidin homologe Dehydrothioxylidin, $C_{16}H_{16}N_2S$; bei Anwendung von mehr Schwefel und höherer Temperatur — 200 bis 250° — sowie längerer Einwirkungsdauer entsteht ein der Primulinbase entsprechendes Product. Das Dehydrothioxylidin ist in Alkohol leicht löslich; es giebt eine Sulfosäure, deren Natronsalz farblos ist, aber die Eigenschaft besitzt, sich mit der Pflanzenfaser zu vereinigen. Letztere bleibt dabei zwar ungefärbt, nimmt jedoch eine stark blaue Fluorescenz an; die Sulfosäure läßt sich auf der Faser in die Diazoverbindung überführen und mit Naphtol oder dessen Sulfosäuren combiniren. Sie wird zur Darstellung von substantiven Baumwollazofarbstoffen außerhalb der Faser benutzt (Erika, s. w. u.). — Die bei höherer Temperatur entstehende Base ist in Alkohol unlöslich; sie giebt Sulfosäuren, deren Natronsalze, ebenso wie das Primulin, gelb gefärbt sind und Baumwolle direct färben.

Amido-p-Xylidin giebt eine dem obigen Dehydrothioxylidin isomere Base $C_{16}H_{16}N_2S$; die aus dieser erhaltenen Azofarbstoffe färben Baumwolle nicht. — Aus ψ-Cumidin und Schwefel wurden zwei wahrscheinlich isomere

---

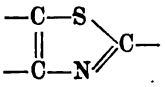
[1]) D. R.-P. Nr. 75674 vom 16. Mai 1893; Nr. 77355 vom 16. November 1893. — [2]) Dieser Name ist zwar nur scheinbar dem Worte Dehydrothiotoluidin analog gebildet, er ist aber doch etwas handlicher als die erstere Bezeichnung. — [3]) Engl. Patent Nr. 21786 vom 12. November 1894. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 580 (1889).

Basen $C_{18}H_{20}N_2S$ erhalten, welche offenbar gleichfalls dem Dehydrothiotoluidin homolog sind.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht unter Stickstoffentwickelung ein neuer Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle gelb färbt, und sich nicht mehr weiter diazotiren läßt [1]). Aus Primulin wird mittelst Ammoniak ein ganz ähnlicher, als Mimosa bezeichneter Farbstoff erhalten (s. w. u.).

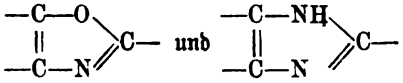
Läßt man Chlorkalk, Ferricyankalium, Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung auf die Sulfosäuren des Dehydrothiotoluidins oder seiner Homologen einwirken, so werden gleichfalls gelbe Baumwollfarbstoffe erhalten, welche vielleicht zu den Azo- oder Azoxykörpern gehören. Sie führen im Handel den Namen Chloramingelb. Die mit ihnen hergestellten Ausfärbungen sind um so rothstichiger, je höher molecular die verwendete Dehydrothiosulfosäure ist; sie zeichnen sich durch ihre absolute Echtheit gegen Alkalien und Chlor aus [2]).

Sieht man sich die Formeln der hier besprochenen Körper etwas genauer an, so erkennt man, daß sie alle eine ringförmige, aus drei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Schwefelatom bestehende Gruppe

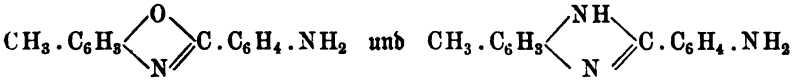


enthalten. Man kann dieselbe passend als Thiazolring und die durch die Anwesenheit dieses Ringes charakterisirten Farbstoffe als Thiazolfarbstoffe bezeichnen. Der Thiazolring muß als Träger der färbenden Eigenschaften oder als Chromophor der ganzen Gruppe betrachtet werden. Das kräftige Färbvermögen des Primulins hängt offenbar mit dem Umstande zusammen, daß es in seinem Molecüle mehrere, wahrscheinlich drei Thiazolringe enthält.

Es hat sich gezeigt, daß man den Schwefel des Thiazolringes durch Sauerstoff oder Imid ersetzen kann, ohne daß seine tinctoriellen Eigenschaften dadurch aufgehoben werden; die Gruppirungen



stellen sich also dem Thiazolringe als analoge Chromophore an die Seite. Verbindungen, welche diese Atomgruppen enthalten, wurden von E. Lellmann in Gemeinschaft mit R. Hailer und L. Ebel [3]) dargestellt. Die dem Dehydrothiotoluidin entsprechenden Basen



lassen sich diazotiren und geben dann durch Combination mit den gebräuchlichen

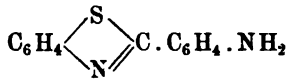
[1]) J. R. Geigy u. Co. in Basel, D. R.-P. Nr. 56593 vom 25. September 1890. — [2]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 65402 vom 3. September 1891. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2759 (1893); 28, 1127 (1895).

Azocomponenten Farbstoffe, welche Baumwolle substantiv anfärben. Technische Bedeutung haben diese wohl kaum, die Thatsache ist aber von Interesse für die Theorie des Färbens.

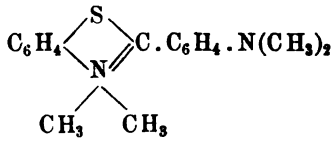
Farbstoffe mit einem Thiazolring.

Wie schon oben bemerkt, besitzt das Dehydrothiotoluidin selbst, obwohl es gelb gefärbt ist, keinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Dieser tritt aber bei den am Stickstoff alkylirten Derivaten desselben kräftig hervor; Producte dieser Art wurden schon bald nach der Entdeckung des Primulins von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. unter dem Namen Thioflavin mit verschiedenen Markenbezeichnungen fabricirt und in den Handel gebracht. Neuerdings sind auch die niederen Homologen dieser Farbstoffe in der Patentliteratur beschrieben worden.

Ausgehend von dem oben erwähnten Dehydrothioanilin

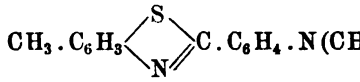


erhielten A. G. Green u. R. J. Clayton in Manchester [1]) durch Alkylirung — z. B. zwölfstündiges Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäure auf 160 bis 170° — einen grünstichig gelben Farbstoff, welchem sie die Formel



ertheilen [2]); mit Benzylchlorid wird ein analoger Farbstoff erhalten.

Thioflavin T wird erhalten durch Methylirung von Dehydrothiotoluidin [3]). Seine Zusammensetzung ist nicht sicher festgestellt; R. Nietzki [4]) ertheilt ihm vermuthungsweise die Formel



Es ist ein gelbes krystallinisches Pulver. In Wasser ist es leicht löslich: die alkoholischen Lösungen fluoresciren grün. Der Körper besitzt den Charakter eines basischen Farbstoffs: tannirte Baumwolle färbt er grünlichgelb, Seide im gebrochenen Seifenbade gelb mit grüner Fluorescenz. Da er keine primäre Amidogruppe mehr enthält, ist er selbstverständlich nicht diazotirbar.

Eine Sulfosäure dieses Farbstoffs resp. deren Natriumsalz bildet das

---

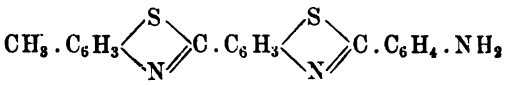
[1]) Engl. Patent Nr. 21787 vom 12. November 1894. — [2]) Die Richtigkeit dieser Formulirung muß dahin gestellt bleiben. — [3]) L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. Nr. 51738 vom 16. October 1888. — [4]) Chemie der organ. Farbstoffe, II. Aufl., S. 258 (1894).

Thioflavin S. Sie kann entweder durch Sulfiren des Thioflavin T oder durch Methyliren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure erhalten werden. Das Handelsproduct bildet ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver und giebt, ebenso wie der nichtsulfirte Farbstoff, mit Alkohol fluorescirende Lösungen. — Es färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

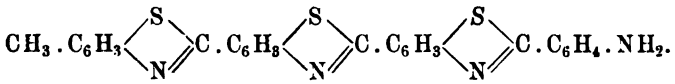
Auch die Homologen des Dehydrothiotoluidins lassen sich durch Alkylirung in Thioflavine überführen.

Farbstoffe mit mehreren Thiazolringen.

Primulin. Dieser Farbstoff ist die Sulfosäure eines complicirteren Condensationsproductes von p-Toluidin mit Schwefel. Er entsteht wahrscheinlich durch Vereinigung des zunächst gebildeten Dehydrothiotoluidins mit einem weiteren Molecül p-Toluidin, vielleicht auch durch Zusammentritt von zwei Dehydrothiotoluidinmolecülen. Nach dieser Auffassung kann er zwei oder auch drei Thiazolringe enthalten, wonach seine Constitution einer der beiden folgenden Formeln entsprechen müßte:



oder



Vielleicht ist die technisch erzeugte „Primulinbase" auch eine Mischung dieser beiden oder ähnlicher Verbindungen. Praktische Anwendung hat nur das durch Sulfiren daraus zu gewinnende Product, welches das Primulin des Handels bildet. Dasselbe stellt ein gelbes, wasserlösliches Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade direct gelb färbt. Die Hauptbedeutung des Primulins liegt aber in seiner Fähigkeit, sich auf der Faser diazotiren und dann nachträglich in Azofarbstoffe überführen zu lassen. Von den so erzeugten Combinationen scheint nur die mit β-Naphtol erhaltene praktische Bedeutung zu besitzen.

Die Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[1]) erhielt durch Verschmelzen von 2 Mol. Schwefel mit 2 Mol. Dehydrothiotoluidin eine als Chrominbase bezeichnete Verbindung, welche dem Primulin nahe steht, aber doch in den Eigenschaften von diesem abweicht. Die Patentschrift ertheilt ihr die Formel $C_{28}H_{18}N_4S_3$, was der empirischen Zusammensetzung der oben formulirten dreifachen Thiazolbase entspricht; dem Primulin selbst wird die Formel $C_{28}H_{22}N_4S_3$ zugeschrieben. Diese Frage kann wohl nicht als entschieden betrachtet werden. — Die Chrominbase läßt sich alkyliren und sie selbst, ebenso wie ihre Alkylderivate, können in Sulfosäuren übergeführt werden. Diese

[1]) D. R.-P. Nr. 61204 vom 24. Januar 1891.

Producte werden als Chromin mit verschiedenen Markenbezeichnungen in den Handel gebracht. Sie färben besonders Baumwolle und Seide in gelben Tönen; es wird hervorgehoben, daß auch verdünnte Farbbäder fast ganz ausgezogen werden.

Von einigem Interesse ist die Thatsache, daß die rothgelbe Diazoverbindung des Primulins gegen die Wirkung des Lichtes sehr empfindlich ist [1]). Dieser Umstand muß bei der Anwendung des Primulins in der Färberei berücksichtigt werden. Andererseits hat er zu dem Vorschlage einer photographischen Anwendung des Primulins geführt, welche zwar in der eigentlichen Photographie kaum eine nennenswerthe Bedeutung haben dürfte, vielleicht aber zum Copiren von Zeichnungen, Plänen u. dergl. brauchbar ist. Wird nämlich ein mit der Diazoverbindung des Primulins oder eines ähnlichen Farbstoffes imprägnirtes Gewebe oder Papier, mit einem photographischen Negativ bedeckt, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so wird die Diazoverbindung an den belichteten Stellen zerstört, an den geschützten aber nicht; beim nachherigen Einbringen in die Lösung eines Amins oder Phenols wird sich der Azofarbstoff daher nur an den nicht belichteten Stellen entwickeln können und so ein dauerndes Bild zu Stande kommen.

Die Entdecker dieser interessanten photochemischen Erscheinung haben dieselbe noch eingehender untersucht und gelangen am Schlusse ihrer Abhandlung zu folgenden Sätzen:

1. Die Wirkung des Lichtes besteht in der Zersetzung der Diazogruppe unter Entwickelung von Stickstoffgas, vermuthlich unter Bildung des zugehörigen Primulinphenols.

2. Die Geschwindigkeit der Wirkung des Lichtes variirt ceteris paribus mit der Natur der Substanz, mit welcher die Diazoverbindung vereinigt ist, dieselbe hat daher einen ganz bestimmten Antheil an der Zersetzung. (Unter Substanz ist hier offenbar in erster Linie die Textilfaser zu verstehen; die Verfasser haben gefunden, daß die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindung durch Combination mit der thierischen oder pflanzlichen Gewebsfaser sehr gesteigert wird.)

3. Photographische Aufnahmen des Spectrums zeigen eine Wirkung der Lichtstrahlen, deren Reihenfolge und Vertheilung eine andere ist als diejenige, welche die Halogensilberverbindungen hervorrufen; dieselbe stimmt thatsächlich sehr nahe überein mit der Ordnung der durch das Auge wahrnehmbaren Intensitäten.

Beim Kochen ihrer sauren Lösung zersetzt sich die Diazoverbindung des Primulins nur sehr langsam, ohne daß brauchbare Producte entstehen. Schneller geht die Zersetzung in alkalischer Lösung vor sich, aber nur durch Einwirkung von Ammoniak werden brauchbare Producte erhalten. Die braunrothe ammoniakalische Lösung der Diazoverbindung beginnt schon in der Kälte ziemlich lebhaft Stickstoff zu entwickeln; beim Aufkochen vollendet sich dann unter Schäumen die Reaction. Sie führt zur Bildung eines neuen Farbstoffes,

---

[1]) A. G. Green, C. F. Croß u. E. J. Bevan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 3131 (1890).

dessen Darstellung der Firma Joh. Rud. Geigy in Basel patentirt wurde[1]). Derselbe besitzt die werthvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle mit goldgelber, dem Auramin ähnlicher Nüance zu färben. — Im Gegensatze zu dem auf analoge Weise aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure erhaltenen, läßt sich der Farbstoff aus Primulin noch diazotiren und gebraucht ungefähr die Hälfte von dem Nitrit, welches nöthig war, um das angewendete Primulin in seine Diazoverbindung überzuführen. Der Farbstoff entsteht daher vielleicht durch Zusammentritt zweier Molecüle Primulin unter Regenerirung einer Amidogruppe. Vom Primulin unterscheidet er sich durch die viel rothstichigere Färbung und die Eigenschaft, sich mit Alkalien rothbraun zu färben. Die Constitution des Körpers ist nicht bekannt; möglicherweise ist er eine Amidoazoverbindung. — Ein nach dieser Methode dargestellter Farbstoff wurde unter dem Namen Mimosa in den Handel gebracht.

Außer dem Primulin und den Thioflavinen sind noch eine Reihe anderer Thiazolderivate dargestellt und für die Farbenindustrie in Vorschlag gebracht worden, welche hier kurz aufgeführt werden sollen.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Primulin in Gegenwart von Salzsäure haben Brooke, Simpson u. Spiller[2]) einen Farbstoff erhalten, welcher ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade grünlichgelb färbt; seine Constitution ist unbekannt.

Dasselbe gilt von Verbindungen, welche einerseits A. Thauß[3]) beim Verschmelzen von p-Diamidodiphenylmethan

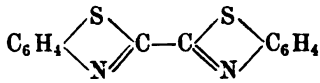
$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix}$$

mit Schwefel, andererseits die Soc. anon. de mat. color. et prod. chim. de St. Denis[4]) auf gleiche Weise aus den Acetylderivaten aromatischer Diamine erhalten hat. Die Thiobase aus Diamidodiphenylmethan wird von ungebeizter Baumwolle direct fixirt und läßt sich sowohl in Lösung wie auf der Faser diazotiren und combiniren. — Die mittelst der acetylirten Diamine zu erhaltenden Producte sind von Gelb ins Braungelbe und Rothgelbe spielende, substantive Baumwollfarbstoffe, welche mit Bisulfiten unbeständige Verbindungen geben. Zur Fixirung auf der Faser ist ein Hindurchziehen durch ein oxydirendes Bad erforderlich. Offenbar wegen dieser Eigenthümlichkeit werden diese Farbstoffe als „Thiocatechine" bezeichnet.

Das von A. W. Hofmann[5]) durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel, dann auch durch verschiedene andere Reactionen erhaltene „Oxalamidothiophenol"

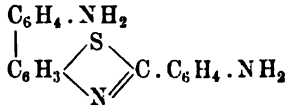
---

[1]) D. R.-P. Nr. 53666 vom 2. Februar 1890. — [2]) Engl. Patent Nr. 5853 vom 21. März 1894; Chem. Industrie 18, 298. — [3]) D. R.-P. Nr. 80223 vom 5. Mai 1894. — [4]) D. R.-P. Nr. 82748 vom 13. Juli 1894. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 1224 (1880).

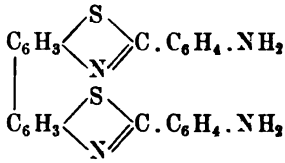


hat Ch. Lauth[1]) durch Nitriren und Amidiren in ein Gemisch zweier Diamine übergeführt, welche durch warmes Wasser getrennt werden konnten. Beide sind gelbe Farbstoffe, welche sich auf animalischer und vegetabilischer Faser direct fixiren lassen. Wie die Primulinkörper lassen sie sich diazotiren und zu zum Theil sehr schönen Azofarbstoffen kuppeln, welche ziemlich säure- und alkali-, aber wenig lichtbeständig sind. Vielleicht stehen sie zu den oben erwähnten in Beziehung.

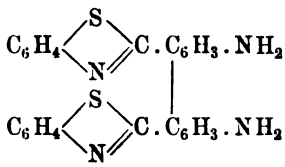
Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[2]) erhielt ferner durch Erhitzen von Benzidin, p-Toluidin und Schwefel je nach der Menge der auf einander wirkenden Stoffe verschiedene Verbindungen. Zwei dieser Körper werden als Benzothiotoluidin und Benzodithiotoluidin besonders hervorgehoben. Nach den specielleren Angaben dürften ihnen die Formeln



und



zu ertheilen sein. Beide lassen sich in Form ihrer Tetrazoverbindungen zur Herstellung direct färbender Disazofarbstoffe verwenden, welche sich durch große Verwandtschaft zur Faser sowie durch Echtheit auszeichnen. Die mit ihnen erzeugten Färbungen sind gelber, bezw. röther als diejenigen der entsprechenden Benzidinderivate. — Durch Alkyliren des Benzodithiotoluidins entsteht ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher auf tannirter Baumwolle und auf Wolle auraminähnliche Färbungen giebt. — Ferner verwendet die genannte Firma zwei als p-Amidophenylbenzthiazol bezw. p-Amido-m-Tolylbenzthiazol bezeichnete Basen, welche durch Einwirkung von Schwefel und Anilin auf p-Toluidin resp. Xylidin erhalten werden zur Darstellung rother Baumwollazofarbstoffe (s. w. u.). Die erstere Verbindung könnte nach ihrer Bildung die Formel



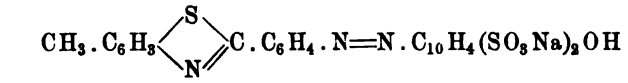
haben, wonach sie so zu sagen das isomere Spiegelbild des obigen „Benzodithiotoluidins“ wäre.

---

[1]) Compt. rend. 121, 1152. — [2]) D. R.-P. Nr. 78162 vom 4. Februar 1894; Nr. 79206, Nr. 79207 vom 11. Mai 1894; Nr. 81509 vom 6. Mai 1894.

Thiazolazofarbstoffe.

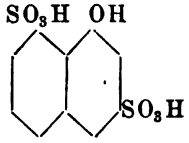
Wie schon zu Eingang dieser Erörterungen erwähnt, wurde das Dehydrothiotoluidin von der Firma Dahl u. Co. in Barmen entdeckt und von ihr zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt [1]). Da das auf diese Erfindung genommene Patent inzwischen erloschen ist, so haben diese Producte wohl keine erhebliche technische Rolle gespielt. So ist denn auch der als Thiorubin bezeichnete Farbstoff, welcher durch Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R entsteht:



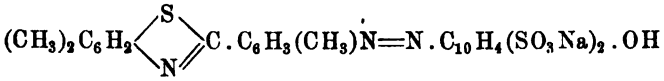
$$CH_3 . C_6H_3 \langle S, N \rangle C . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$$

nicht mehr im Handel [2]).

Größeren praktischen Erfolg hatte die Herstellung von Azofarbstoffen mittelst des von R. Anschütz und G. Schultz entdeckten Dehydrothio-m-Xylidins (s. oben). Insbesondere durch Combination mit der α-Naphtoldisulfosäure ε:



wurde ein werthvoller Farbstoff erhalten, welcher von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen Erika in den Handel gebracht wurde [3]). Derselbe besitzt offenbar die Formel

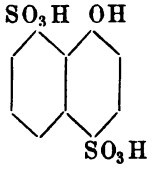


$$(CH_3)_2C_6H_2 \langle S, N \rangle C . C_6H_3(CH_3)N{=}N . C_{10}H_4(SO_3Na)_2 . OH$$

und es ist wohl zweifellos, daß die Diazoverbindung in die zum OH in p-Stellung befindliche 4-Stelle des Naphtalinkerns eingreift.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst und Baumwolle direct rosa färbt.

Das Erikapatent ist später durch einige Zusätze erweitert worden, durch welche seine Anwendung einerseits auf Combinationen des Dehydrothioxylidins mit anderen Naphtolsulfosäuren, andererseits auf die Einführung anderer Thiazolbasen ausgedehnt wurde [4]). Durch Combination von diazotirtem Dehydrothioxylidin mit α-Naphtoldisulfosäure S:

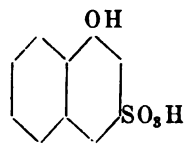


[1]) D. R.-P. Nr. 35790 vom 7. November 1885. — [2]) Nach G. Schultz, Tabellar. Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Auflage. — [3]) D. R.-P. Nr. 63951 vom 20. October 1888; Nr. 65230 vom 11. December 1888. — [4]) D. R.-P. Nr. 68047 und Nr. 68048 vom 30. November 1888; Nr. 79214 vom 26. Juni 1894; Nr. 83089 vom 2. Februar 1895.

entsteht ein mit Erika offenbar isomerer Farbstoff, der aber nur ein o-Azofarbstoff sein kann und den Dehydrothioxylidinrest in der Stellung 2 enthalten muß; er färbt mit blaustichigem Tone; durch Einführung des Dehydrothio-ψ-Cumidins an Stelle der Xylidinbase entstehen Baumwollfarbstoffe von noch bläulicherem Tone. — Die Combination von Dehydrothioxylidin mit Schäffer'scher Naphtolmonosulfosäure liefert das sogenannte Eminroth [1]).

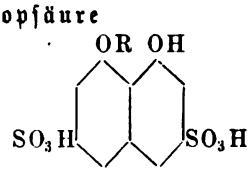
Die oben erwähnten, als p-Amidophenylbenzthiazol und p-Amido-m-tolylbenzthiazol bezeichneten Verbindungen geben mit der α-Naphtoldisulfosäure ε rothe Azokörper, welche, im Gegensatze zu den mittelst der S-Säure aus Dehydrothioxylidin erzeugten, Baumwolle in gelblicheren Tönen färben als Erika.

In einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) wird der Satz ausgesprochen, daß nur diejenigen Combinationen der diazotirten Thiazolbasen mit den Sulfosäuren des α-Naphtols von technischer Bedeutung seien, welche eine OH- und eine SO_3H-Gruppe in m-Stellung enthielten. Der Erfolg der mittelst der α-Naphtoldisulfosäure ε hergestellten Farbstoffe (Erika) wird eben hierauf zurückgeführt. Die genannte Firma verwendet nun für derartige Combinationen die 1-Naphtol-3-Sulfosäure:



und zwar besonders in Verbindung mit Dehydrothio-p-Toluidin, Dehydrothio-m-Xylidin, Dehydrothio-ψ-Cumidin und deren Sulfosäuren; ferner mit der Primulinbase und mit Primulin. Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Baumwolle blaurothe Töne von großer Lichtechtheit und Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien.

Dieselbe Firma erhielt auf analogem Wege durch Anwendung der monoalkylirten Chromotropsäure

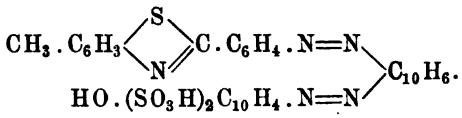


rothe bis blaurothe Azofarbstoffe, welche auf ungebeizter Baumwolle klare alkali- und säureechte, im Vergleich mit Erika blauere Töne liefern [3]). Auch hier würde die m-Stellung der Hydroxyl- und Sulfogruppe maßgebend für den technischen Werth dieser Körper sein.

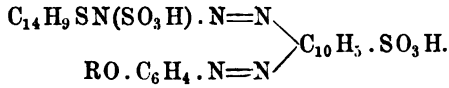
Auch Polyazofarbstoffe sind mit Hülfe der Thiazolbasen dargestellt worden und in der Patentliteratur ziemlich zahlreich vertreten. So erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [4]) grüne bis

[1]) P. Friedlaender, Chem.-Ztg. 1893, 1414. — [2]) D. R.-P. Nr. 73349 vom 5. Februar 1895. — [3]) D. R.-P. Nr. 73251 vom 26. Januar 1893. — [4]) D. R.-P. Nr. 69265 vom 20. December 1891.

grünschwarze Disazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben, indem sie Dehydrothio-p-Toluidin, Dehydrothio-m-Xylidin oder die Primulinbase, bezw. deren Sulfosäuren diazotirten und sie zunächst mit α-Naphtylamin oder den Clève'schen α-Naphtylaminsulfosäuren[1]) vereinigten, die so entstandenen Amidoazokörper nochmals diazotirten und sie mit 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirten; beispielsweise entsteht so:

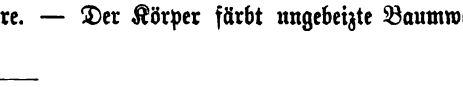


Combinirt man Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit der Clève'schen Säure $C_{10}H_6.\overset{6}{S}O_3H.\overset{1}{N}H_2$, diazotirt von Neuem, combinirt mit Phenol und alkylirt schließlich, so gelangt man zu einem rothbraunen Baumwollfarbstoff[2])



Derselbe ist säure- und alkaliecht und soll hinsichtlich der Licht- und Chlorechtheit alle bekannten ähnlich färbenden Baumwollfarbstoffe übertreffen.

An die Thiazolazofarbstoffe schließt sich ferner noch ein Product an, welches durch Diazotiren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Vereinigung mit einem zweiten Molecül derselben Verbindung erhalten wird[3]) und als Thiazol- oder Claytongelb in den Handel kommt. Dasselbe scheint aber kein wahrer Azo-, sondern ein Diazoamidokörper zu sein, wonach ihm die Formel



zu ertheilen wäre. — Der Körper färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischer Lösung gelb.

---

[1]) Hierunter sind die drei Säuren $NH_2:SO_3H = 1:3, = 1:6, = 1:7$ zu verstehen, welche durch Nitriren der β-Naphtalinsulfosäure und Amidiren gebildet werden. — [2]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 86420 vom 27. October 1893; Nr. 88846 vom 11. März 1894. — [3]) Dieselben, D. R.-P. Nr. 53935 vom 28. April 1889.

Die Indigogruppe.

Als die Synthese des Indigblaus in diesem Werke bearbeitet wurde [1]), war das wissenschaftliche Problem der künstlichen Darstellung dieses wichtigen Farbstoffs gelöst. Außer dem Indigo selbst waren auch verschiedene Substitutionsproducte desselben, welche die Pflanze nicht erzeugt, synthetisch erhalten worden. Die Frage nach der Constitution des Indigblaus war indessen zwar ihrer Lösung sehr nahe gebracht, aber doch noch nicht völlig gelöst. — In technischer Hinsicht hatten diese Errungenschaften insofern gewisse Consequenzen, als man für specielle Zwecke den Indigo auf der Faser erzeugte, indem man die zu seiner Bildung erforderlichen Reagentien aufdruckte und sie dann nachträglich in den Farbstoff überführte.

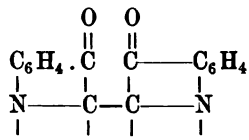
Was an der Constitution des Indigblaus damals noch ungewiß war, ist inzwischen durch bald darauf folgende Arbeiten Baeyer's klar gestellt worden. Uebrigens wurde in den letzten Jahren eine ganze Anzahl neuer synthetischer Methoden aufgefunden. Einen durchschlagenden Erfolg haben dieselben aber ebenso wenig gehabt, wie die früheren Verfahren, so daß die praktisch so interessante Frage der technischen Indigosynthese heute ungefähr auf demselben Standpunkte steht wie damals. Auch jetzt kann nur von einigen Specialanwendungen gesprochen werden, durch welche, wie bei dem Propiolsäureverfahren, der Indigo auf der Faser erzeugt wird. Wie das genannte, in diesem Werke (S. 1063) kurz beschriebene Verfahren, kommen auch die neueren Synthesen wohl ausschließlich für den Kattundruck in Betracht, und auch hier nur für die Erzeugung zarter Zeichnungen auf weißem Grunde, bei welchen die Menge des verwendeten Farbmaterials eine geringe ist. — Dagegen haben die Bestrebungen der Farbenfabrikanten, den Indigo durch andere künstliche Farbstoffe zu bekämpfen, in neuester Zeit einige nicht unwichtige Erfolge erzielt. In dieser Beziehung ist besonders auf das Alizarinblau und Anthracenblau zu verweisen, welche im folgenden Abschnitte dieses Werkes besprochen sind, und welche seit Kurzem mit anscheinend günstigem Erfolge sogar für die Färberei der Militärtuche Verwendung gefunden haben.

---

[1]) Dieses Werk, S. 947.

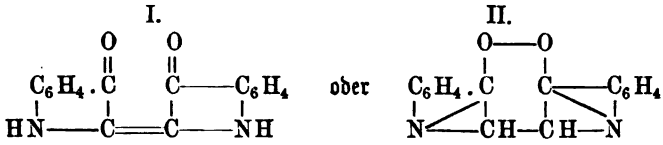
Die Constitution des Indigblau.

Wie früher dargelegt [1]), hatten die Arbeiten Baeyer's zu dem Ergebnisse geführt, daß der Indigo den Atomcomplex



enthält, in welchem die Kohlenstoffkette beiderseits zum Stickstoff die Orthostellung einnimmt. Die beiden Sauerstoffatome des Indigomolecüls sind symmetrisch je mit dem einen direct in den Benzolkern eingefügten Kohlenstoffatome verbunden, dabei blieb es aber zunächst unentschieden, ob sie entsprechend der obigen Formel ketonartig gebunden sind, oder ob sie unter einander — nach Art der älteren Chinonformel — in superoxydartiger Verkettung stehen.

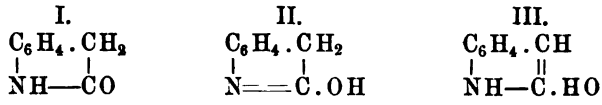
Fraglich war damals besonders die Stellung der zwei noch übrigen Wasserstoffatome. Sie konnten entweder an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden sein:



Diese Alternative gipfelt in der Frage, ob das Indigomolecül in jeder seiner symmetrisch gebauten Hälften eine Imidogruppe enthält (I) oder nicht (II).

Die Entscheidung fiel zu Gunsten der Formel I. Sie stützte sich auf eine weitere und eingehende Untersuchung gewisser dem Indigo nahestehenden Verbindungen: des Oxindols, des Indoxyls [2]) und des Isatins.

Für das Oxindol konnten damals die drei folgenden Formeln aufgestellt werden:



während Baeyer für die beiden anderen die Formeln

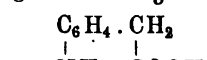
erwiesen hatte.

---

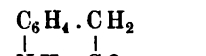
[1]) Dieses Werk, S. 972. — [2]) K. Heumann und F. Bachofen haben vor einigen Jahren [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 225 (1893)] den Nachweis geführt, daß beim Schmelzen des Indigos mit Kali Indoxyl entsteht (nicht Indigweiß, wie Gerhardt früher angegeben hatte).

Es konnte nun zunächst die für das Oxindol aufgestellte Formel II beseitigt werden, und zwar durch eine Untersuchung seines Aethyläthers [1]). Ein solcher wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxindol erhalten. Er zeichnet sich dadurch aus, daß es auch durch energische Eingriffe kaum gelingt, die Aethylgruppe aus ihm wieder abzuspalten. Diese Festigkeit aber beweist, daß dieselbe mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff in Verbindung steht, „da alle analogen Körper, welche die Aethoxylgruppe enthalten, wie Aethylisatin [2]), das Aethylindoxyl und das Aethylcarbostyril, schon beim Kochen mit Salzsäure verseift werden, während das Aethylhydrocarbostyril und das vor Kurzem von Baeyer entdeckte Isoäthylisatin [3]), in denen das Aethyl mit dem Stickstoff verbunden ist, diese Gruppe nicht verlieren, auch wenn man sie mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt".

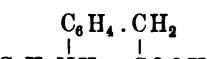
Baeyer hat schließlich den Aethyläther des Oxindols für das Lactam der Aethyl-o-amidophenylessigsäure erklärt, wonach für das Oxindol selbst nur die obige Formel I übrig bleibt:



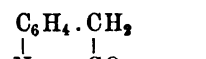
o-Amidophenylessigsäure



Oxindol: Lactam der o-Amidophenylessigsäure.

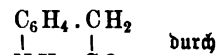


Aethyl-o-amidophenylessigsäure



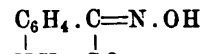
Aethyläther des Oxindols: Lactam der Aethyl-o-amidophenylessigsäure [4]).

Ferner aber wurde eine interessante, zunächst nicht zu erwartende Beziehung zwischen Oxindol und Isatin aufgefunden [5]). Letztere Verbindung giebt mit Hydroxylamin ein Oxim, welches sich als identisch erwies mit dem längst bekannten, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxindol entstehenden Nitrosooxindol. Bei einer der beiden Bildungsweisen muß nothwendig eine Umlagerung stattfinden, wie die folgenden Formeln erkennen lassen:

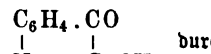


Oxindol

durch salpetrige Säure →

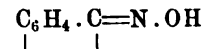


Nitrosooxindol



Isatin

durch Hydroxylamin →



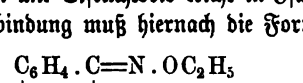
Isatoxim.

Die Frage, in welchem Falle die Umlagerung erfolgt, wurde durch das Studium der aus der fraglichen Verbindung zu erhaltenden Aetherarten beantwortet. Es ergab sich, daß dieselbe eine Mono- und eine Diäthylverbindung

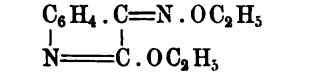
---

[1]) A. Baeyer u. W. Comstock, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1704 (1883). — [2]) Dieses Werk, S. 978. — [3]) Siehe weiter unten. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2195 (1883). — [5]) S. Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 517 (1883); Baeyer u. Comstock, l. c.

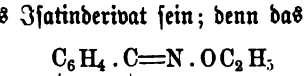
liefert, und daß diese beiden durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid leicht in Isatin übergeführt werden können. Die Diäthylverbindung muß hiernach die Formel



haben, sie muß ein wahres Isatinderivat sein; denn das Oxindolderivat



müßte bei der entsprechenden Behandlung das beständige Aethyl-ψ-Isatin (s. w. u.)



geben [1]). — Der aus Oxindol und salpetriger Säure einerseits, aus Isatin und Hydroxylamin andererseits entstehende Körper ist demnach das wahre Oxim des Isatins; es ist daher der früher gebrauchte Name Nitrosooxindol zu streichen und durch Isatoxim zu ersetzen.

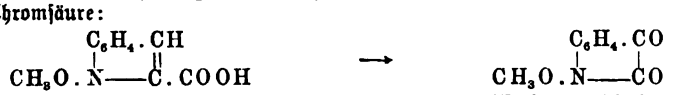
Bemerkenswerth ist die erhebliche Beständigkeit des Isatoxims und seiner Aether gegen Alkalien. Während Isatin unter dem Einflusse derselben leicht die Elemente des Wassers aufnimmt und in Isatinsäure, bezw. deren Salze übergeführt wird, kann man Isatoxim und Aethylisatoxim mit Natronlauge kochen, ohne daß sie anscheinend eine Veränderung erleiden. „Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß durch den Eintritt der Oximgruppe die Festigkeit des Isatinringes Alkalien gegenüber bedeutend vergrößert wird."

Das weitere eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls [2]) hat nun zu dem wichtigen Ergebnisse geführt, daß diese beiden Körper in zwei isomeren Modificationen auftreten können, von denen freilich die eine nur in Form ätherartiger Substitutionsproducte beständig ist, während sie im freien Zustande von selbst in die ursprüngliche Form zurückgeht. Baeyer betrachtet diese beiden Formen gewissermaßen als stabile und labile Gleichgewichtslagen der Atome und unterscheidet die letztere durch Zusatz des Präfixes Pseudo-(ψ) zu dem Namen der betreffenden Verbindung.

Beim Isatin gestalten sich diese Verhältnisse folgendermaßen:

---

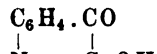
[1]) Ein Methoxy-ψ-Isatin erhielt A. Reissert [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 639 (1896)] durch Oxydation der Methoxyindolcarbonsäure mit Chromsäure:



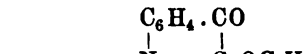
Methoxyindolcarbonsäure — Methoxy-ψ-Isatin.

Dasselbe ist dem Isatin außerordentlich ähnlich; es giebt mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure die Indopheninreaction und scheint bei verschiedenen Umsetzungen unter Abspaltung der Methoxylgruppe in Isatinderivate überzugehen. —

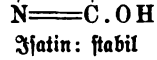
[2]) A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2188 (1883).



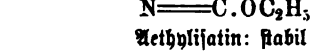
Isatin: stabil



Aethylisatin: stabil

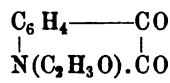


ψ-Isatin: labil



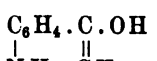
Aethyl-ψ-Isatin: stabil.

Wie man sieht, ist die ψ-Form des Isatins nichts anderes als die früher von Kekulé aufgestellte Isatinformel [1]); ein Derivat des ψ-Isatins aber war auch schon längst bekannt; es ist das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus dem Isatin unter Umlagerung entstehende Acetat, welchem schon damals die Formel

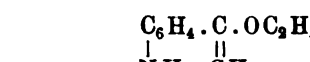


ertheilt wurde [2]), und welches daher den Namen Acetyl-ψ-Isatin erhalten muß.

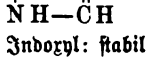
Die Unbeständigkeit der Pseudoform ist auf die Beweglichkeit des im Isatinringe stehenden Wasserstoffatoms zurückzuführen, da eine Ersetzung desselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Zur Stabilmachung des ψ-Isatins genügt daher auch eine einwerthige Gruppe; zu der des ψ-Indoxyls dagegen ist eine zweiwerthige erforderlich:



Indoxyl: stabil



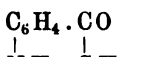
Aethylindoxyl: stabil



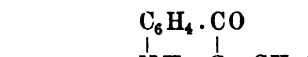
ψ-Indoxyl: labil

Benzyliden-ψ-Indoxyl: stabil

dagegen:



Indoxylsäure: stabil



ψ-Indoxylsäure: labil.

Das Verhältniß von Isatin und Indoxyl zu ihren labilen ψ-Formen entspricht demjenigen der Cyansäure und der i-Cyansäure, welche ja auch nur in einer Form existiren, während sich von ihnen zwei Reihen von Aetherarten ableiten; ebenso kennen wir nur eine Blausäure, dagegen zwei Reihen von Nitrilen; nur eine salpetrige Säure, dagegen neben deren Estern die isomeren Nitrokörper der Fettreihe u. s. f. Diese zum Theil längst bekannten Erscheinungen haben in neuerer Zeit zahlreiche Erweiterungen erfahren; man hat sie wohl auch als Lehre von der Tautomerie zusammengefaßt (Laar). Nach dieser sind den betreffenden Verbindungen zwei verschiedene Structurformeln zu-

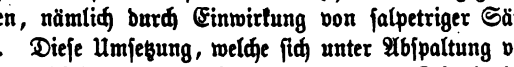
[1]) Dieses Werk, S. 953. — [2]) Dieses Werk, S. 978.

zuschreiben, derartig, daß sie bald im Sinne der einen, bald in dem der anderen reagiren. Doch ist die Baeyer'sche Auffassung wohl mehr im Sinne der Mechanik, da es nichts Auffallendes hat, daß eine labile Anordnung durch Einfügung schwererer Massen (Aethyl- oder Acetylgruppen 2c.) in eine stabile verwandelt wird [1]).

Wichtige Ergebnisse lieferte nun ferner eine Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Indoxyl und Indoxylverbindungen [2]). Es hat sich herausgestellt, daß dieselbe in zwei Richtungen verlaufen kann, indem entweder der Imidwasserstoff des Indoxyls durch NO ersetzt wird, oder der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff des durch Umlagerung entstehenden ψ-Indoxyls durch die zweiwerthige Isonitrosogruppe:

Das Nitrosamin des Indoxyls entsteht sehr leicht, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte wässerige Indoxyllösung ansäuert; der Körper scheidet sich dann unmittelbar in feinen, schwach gelblichen Nadeln aus. Er geht beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure unter Gasentwickelung in Indigo über.

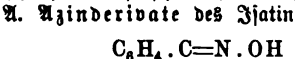
Das isomere Isonitroso-ψ-Indoxyl wurde dagegen auf einem Umwege erhalten, nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure. Diese Umsetzung, welche sich unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure vollzieht, wurde schon vor längerer Zeit beobachtet und das Reactionsproduct als Nitrosoindoxyl aufgefaßt [3]). Ein genaueres Studium der Aether dieses Körpers hat aber schließlich ergeben, daß er ein Derivat des ψ-Indoxyls ist und die durch die obige Formel ausgedrückte Constitution besitzt. Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung



Baeyer erläutert den Vorgang durch die Annahme, daß die Aethyl-

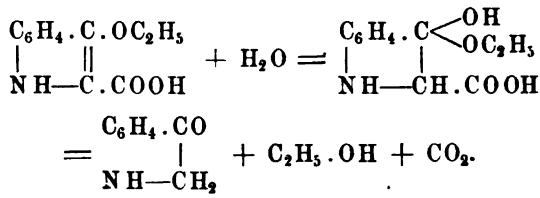
---

[1]) Ueber die Tautomerie des Isatins vergl. auch E. Schunck und L. Marchlewski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2525 (1895); 29, 194, 1030 (1896). Dieselben stellten u. A. Azinderivate des Isatins dar, sowie ein Acetyl-ψ-Isatindioxim:

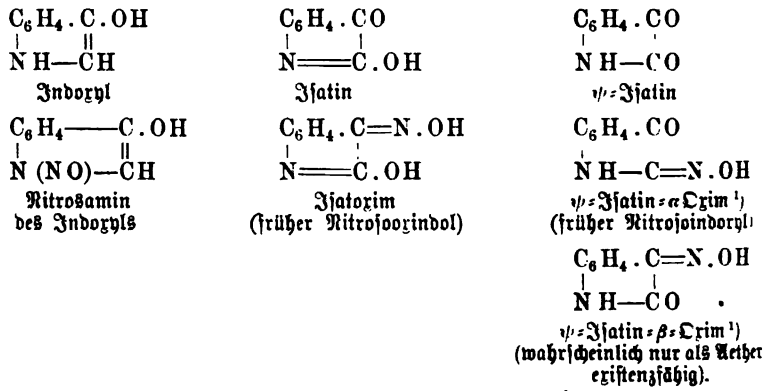


Letzteres erhielten sie durch Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf eine kalte alkoholische Lösung von Acetyl-ψ-Isatin. Es bildet weiße Nädelchen, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. — [2]) A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2189 (1883). — [3]) Dieses Werk, S. 991.

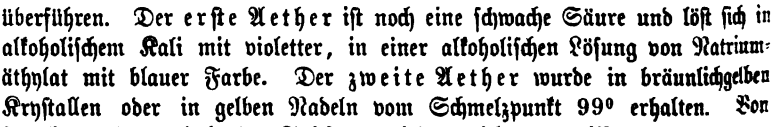
indoxylsäure Wasser aufnimmt und zugleich Kohlensäure und Alkohol abspaltet, wodurch ψ-Indoxyl entsteht:



Letzteres liefert dann mit der salpetrigen Säure die Isonitrosoverbindung. Dieser Körper kann auch von dem ψ-Isatin abgeleitet werden, und zwar erscheint er als das Oxim desselben; er ist mit dem früher besprochenen Isatoxim, sowie mit dem Nitrosamin des Indoxyls isomer; ein viertes Isomeres ist bisher nur als Aether bekannt. Diese Verhältnisse werden durch die folgende, von Baeyer in seiner Abhandlung gegebene Zusammenstellung klar werden:



Das ψ-Isatin-α-Oxim läßt sich nun durch Einwirkung von Aethyljodid mit 1 bezw. 2 Mol. Natriumäthylat in die beiden Aether

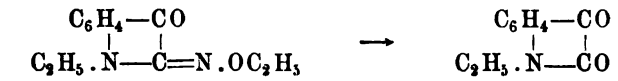


überführen. Der erste Aether ist noch eine schwache Säure und löst sich in alkoholischem Kali mit violetter, in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit blauer Farbe. Der zweite Aether wurde in bräunlichgelben Krystallen oder in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 99° erhalten. Von Alkalien und von kochender Salzsäure wird er nicht angegriffen.

Isatoxim und seine beiden Aether (s. oben), ψ-Isatin-α-Oxim und sein erster Aether geben alle bei der Reduction und darauf folgenden Oxydation

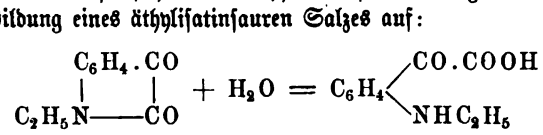
[1]) Die Bezeichnungen α- und β-Oxim sollen die Stellung der Isonitrosogruppe am ersten bezw. zweiten Kohlenstoffatom, vom Stickstoff aus gerechnet, zum Ausdruck bringen.

Isatin; der zweite Aether des ψ-Isatin-α-Oxims kann dagegen kein Isatin liefern, weil bei ihm — abweichend von den anderen Aethern — das Aethyl an Stickstoff gebunden ist. In Folge dessen geht dieser zweite Aether bei der angegebenen Behandlung in Aethyl-ψ-Isatin über:



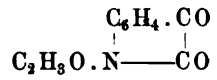
Zur Darstellung dieses Körpers [1]) löst man den zweiten Aether des ψ-Isatin-α-Oxims in Eisessig und setzt langsam unter Vermeidung von Temperaturerhöhung Zinkstaub hinzu. Wenn die anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist, verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, fügt Eisenchlorid hinzu und kocht 5 bis 10 Minuten. Nach dem Erkalten entzieht man der Lösung das gebildete Aethyl-ψ-Isatin durch Aether, wäscht den erhaltenen Auszug mit Sodalösung und schüttelt ihn dann mit etwas Natronlauge durch, welche die Substanz aufnimmt. Aus dieser Lösung scheidet man sie endlich durch Ansäuern und nochmaliges Extrahiren mit Aether ab, nach dessen Verdunsten sie in Form centimetergroßer, blutrother Krystallplatten vom Aussehen des Azobenzols zurückbleibt. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether etwas schwieriger löslich und schmilzt bei 95°. . . . Für sich erhitzt, verflüchtigt sie sich, wie es scheint, unzersetzt in grünlichgelben Dämpfen.

In Alkalien löst sich das Aethyl-ψ-Isatin mit gelber Farbe unter sofortiger Bildung eines äthylisatinsauren Salzes auf:



während Isatin zunächst das violette Salz des Isatins und dann erst das gelbe der Isatinsäure liefert.

Das Acetylisatin



dem nunmehr die Bezeichnung Acetyl-ψ-Isatin zu ertheilen ist, verhält sich genau wie die Aethylverbindung: es wird von Alkalien sofort in acetylisatinsaures Salz übergeführt [2]).

Versetzt man die Lösung eines äthylisatinsauren Salzes mit einer Säure, so scheidet sich das Aethyl-ψ-Isatin sofort als ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Isatinsäure ist etwas beständiger und geht erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in Isatin über. Die Acetylisatinsäure ist dagegen vollkommen beständig. Es erfolgt also die Bildung des inneren Anhydrids um so leichter, je positiver die Amidogruppe ist.

---

[1]) Bei der Wichtigkeit, welche das Aethyl-ψ-Isatin für die weitere Aufklärung der Indigoformel erlangt hat, seien hier seine Darstellung und Eigenschaften nach den Angaben Baeyer's etwas ausführlicher wiedergegeben. — [2]) Dieses Werk, S. 1000.

Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert das Aethyl-ψ-Isatin ein mit blauer Farbe in Aether lösliches Indophenin, wodurch dasselbe leicht neben Isatin erkannt werden kann, da das Isatinindophenin in diesem Lösungsmittel absolut unlöslich ist [1]).

Das Aethyl ist im Aethyl-ψ-Isatin sehr fest gebunden. Selbst bei siebenstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° blieb der größte Theil unangegriffen, indem nur ein wenig Harz gebildet wurde; Aethylisatin wird dagegen schon von verdünnten Alkalien

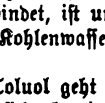
---

[1]) Bekanntlich hat die nähere Untersuchung der Indopheninreaction durch Victor Meyer ergeben, daß dieselbe mit reinem Benzol ausbleibt und nur durch das dem Theerbenzol stets beigemengte Thiophen bedingt ist, welches bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde. Die Bildung des Indophenins erfolgt im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} + \underset{\text{Thiophen}}{C_4H_4S} = \underset{\text{Indophenin}}{C_{12}H_7NOS} + H_2O$$

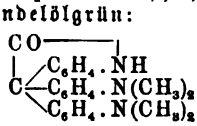
[A. Baeyer u. P. Friedlaender, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1477 (1883); A. Bayer u. M. J. Lazarus, ibid. 18, 2637 (1885)]. Daß das Isatin sich mit reinem Benzol nicht verbindet, ist um so auffallender, da es sich mit Toluol, Xylol, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen zu farblosen Verbindungen condensiren läßt.

Bei der Verbindung mit Toluol geht aber eine Umlagerung zu ψ-Isatin vor sich, und das Toluisatin stellt sich als ein Ditolylozindol dar:

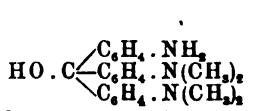


Auch mit Phenolen und tertiären Basen giebt das Isatin ähnliche Verbindungen:

Die letztere Verbindung geht durch Oxydation in einen prachtvoll grünen Farbstoff über, welcher wahrscheinlich identisch ist mit dem von O. Fischer und C. Schmidt [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 1893 (1884)] entdeckten o-Amidobittermandelölgrün:



Dimethylanilinisatin



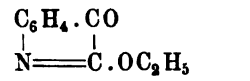
Farbbase des o-Amidobittermandelölgrüns.

Isatin verbindet sich ferner mit Piperidin [C. Schotten, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1366, 2604 (1891)]. Erwärmt man beide Körper in alkoholischer Lösung, so vereinigen sie sich im Sinne der Gleichung

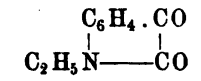
$$\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} + \underset{\text{Piperidin}}{2\,C_5H_{11}N} = \underset{\text{Dipiperidylisatin}}{C_8H_5NO(C_5H_{10}N)_2} + H_2O.$$

Das farblose Reactionsproduct geht bei raschem Erhitzen auf 125 bis 160° in einem Luftstrom oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Piperidin in einen als Isatinblau bezeichneten, stark dichroitischen Farbstoff über. Für denselben wurde die Formel $C_{36}H_{30}N_5O_4$ aufgestellt. Bromisatin giebt in analoger Weise ein Bromisatinblau.

in der Kälte verseift. Dieses Verhalten findet seinen präcisen Ausdruck in den für die beiden isomeren Aether angenommenen Formeln:

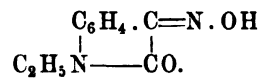


Aethylisatin: Aether des Lactims der Isatinsäure



Aethyl-ψ-Isatin: Lactam der Aethylisatinsäure.

Bringt man Aethyl-ψ-Isatin in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in verdünntem Weingeist zusammen, so verwandeln sich die rothen Krystalle des ersteren in gelbe Nädelchen eines Oxims, welches aus verdünntem Alkohol in gelben vierseitigen Prismen auskrystallisirt: es ist das dem ψ-Isatin-α-Aethyloxim isomere Aethyl-ψ-Isatin-β-Oxim:



Der Körper schmilzt bei 160 bis 162° und giebt bei der Reduction und darauf folgender Oxydation Aethyl-ψ-Isatin.

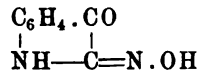
Baeyer hat nun weiter eine Reihe von Condensationen mit dem Indoxyl ausgeführt, welche nicht minder als die vorstehend besprochenen Ergebnisse für die Lösung des Indigoproblems entscheidende Bedeutung gewannen.

Zunächst zeigte sich, daß das Indoxyl mit Aldehyden und Ketonsäuren zu eigenthümlichen, von Baeyer als Indogenide bezeichneten Verbindungen combinirt werden kann, welche eine rothe Farbe und bemerkenswerthe Beständigkeit besitzen. Sie werden im Allgemeinen beim Vermischen der Componenten in geeigneter Lösung als Fällung oder Krystallausscheidung erhalten. Das Indogenid des Benzaldehyds entsteht aber, abweichend von den anderen, durch Einwirkung des Aldehydes auf trockenes Indoxyl oder Indoxylsäure, während auf nassem Wege gelbe, unbeständige Verbindungen resultiren, welche mit den Indogeniden nichts gemein haben. Erwärmt man ein Gemisch von Benzaldehyd und Indoxylsäure, so erfolgt unter Kohlensäureentwickelung die Bildung des Indogenids; es reagirt hier gewissermaßen Indoxyl im stat. nasc., da ja die Indoxylsäure durch Erwärmen in Kohlensäure und Indoxyl gespalten wird. Man kann daher die Reaction folgendermaßen formuliren:

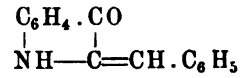
$$\underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} = \underset{\text{Indogenid.}}{C_{15}H_{11}NO} + H_2O.$$

Der Körper bildet rothgelbe, bei 175 bis 176° schmelzende, centimeterlange Nadeln; seine ätherische Lösung besitzt eine gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe; in wässerigen Alkalien ist er unlöslich, in alkoholischen löst er sich mit grünblauer Farbe, welche auf Alkoholzusatz verschwindet.

Da salpetrige Säure mit Indoxyl, ebenso wie Benzaldehyd, unter Austritt von Wasser eine beständige gelbrothe Verbindung des ψ-Isatin-α-Oxims liefert, so schloß Baeyer, daß beide Verbindungen analog constituirt seien:

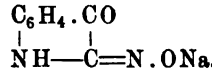


ψ-Isatin-α-Oxim

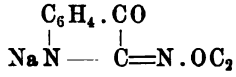


Indogenid des Benzaldehyds
Benzyliden-ψ-Indoxyl (s. o. S. 1623).

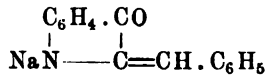
Diese Vermuthung wird durch das Verhalten beider Körper gegen Natriumäthylat bestätigt. ψ-Isatin-α-Oxim löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe unter Bildung des Salzes



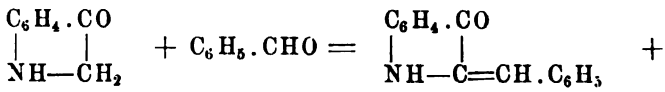
Ersetzt man nun das Wasserstoffatom der i-Nitrosogruppe durch Aethyl, so giebt die neu entstandene Verbindung in Folge der schwach sauren Eigenschaften der Imidogruppe mit alkoholischem Natriumäthylat ein blaues Salz, dessen Lösung in Chloroform das Indigospectrum zeigt. Nach der Zusammensetzung des Aethers kommt diesem Salze die Formel zu



Genau ebenso verhält sich nun das Indogenid des Benzaldehyds, indem es sich in alkoholischem Natriumäthylat mit blauer, das Indigospectrum zeigender Farbe löst, welche auf Zusatz von Alkohol noch etwas leichter als bei oben genannter Verbindung wieder verschwindet. Dem blauen Salze des Indogenids muß also die Formel

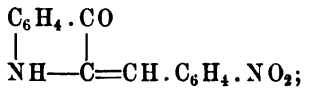


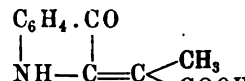
zukommen. Bei der Bildung des Indogenids aber ist eine vorherige Umlagerung des Indoxyls in die labile ψ-Form anzunehmen, so daß der Condensationsproceß durch die folgende Gleichung auszudrücken ist:



ψ-Indoxyl — Benzaldehyd — Indogenid des Benzaldehyds [1])

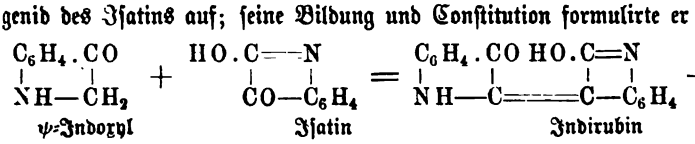
Abweichend vom Benzaldehyd geben p-Nitrobenzaldehyd, Terephtalaldehyd, Anthroxanaldehyd, Brenztraubensäure mit Indoxyl die entsprechenden Indogenide auf nassem Wege. Genauer untersucht wurden diejenigen des p-Nitrobenzaldehyds und der Brenztraubensäure:





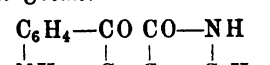
[1]) Ueber die Bildung des ψ-Isatin-α-Oxims s. o. S. 1624.

Auch das Isatin verbindet sich mit Indoxyl und giebt das dem Indigoblau isomere Indirubin[1]). Baeyer faßt daher diesen Körper als Indogenid des Isatins auf; seine Bildung und Constitution formulirte er zunächst:

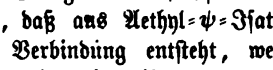


ψ-Indoxyl Isatin Indirubin

Er discutirte aber auch die Formel

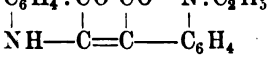


wonach das Indirubin als Indogenid des ψ-Isatins aufzufassen wäre[2]). Hierfür spricht die Thatsache, daß aus Aethyl-ψ-Isatin mit Indoxyl eine dem Indirubin sehr ähnliche Verbindung entsteht, welche als β-Indogenid des Aethyl-ψ Isatins zu betrachten ist:



Endlich gelang es denn auch, die Constitution des Indigblaus selbst sicher aufzuklären. Wie bereits am Anfang dieser Erörterungen dargelegt, handelte es sich noch darum, einem Wasserstoffatome in jeder Hälfte des Indigomolecüls seinen Platz anzuweisen. Nach vielen vergeblichen Versuchen führte endlich der folgende Weg zum Ziele[3]).

Der zweite Aether des ψ-Isatin-α-Oxims



kann durch schwache Reductionsmittel in einen Diäthylindigo übergeführt werden, welcher dieser Bildung nach das Aethyl an Stickstoff gebunden enthält und dabei alle Eigenschaften des Indigos besitzt. Im letzteren müssen daher die fraglichen Wasserstoffatome gleichfalls an Stickstoff, d. h. in Form von Imidgruppen gebunden sein.

Die Operation, welche dieses wichtige Ergebniß geliefert hat, gehört nach

---

[1]) Vergl. dieses Werk, S. 967, 1016. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2200, 2201 (1883); eine ausführliche Untersuchung des Indirubins führte C. Forrer aus [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 975 (1884)], durch welche aber auch die Constitutionsfrage nicht endgültig gelöst wurde. E. Schunck und L. Marchlewski haben sich neuerdings für die letzte der obigen Formeln (Indogenid des ψ-Isatins) ausgesprochen [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 539, 2525 (1895)]. Man unterschied früher als rothe Isomere des Indigblaus (vergl. dieses Werk, S. 1015): 1. das von Schunck als Bestandtheil des natürlichen Indigos aufgefundene „Indirubin"; 2. das von Baeyer durch Reduction des Isatinchlorids neben Indigblau erhaltene „Indigpurpurin"; 3. den gleichfalls von Baeyer aus Indoxyl und Isatin erhaltenen, ebenfalls „Indirubin" genannten Körper. Die Untersuchung von Schunck und Marchlewski ergab, daß alle drei Körper identisch sind. — [3]) A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2201 (1883).

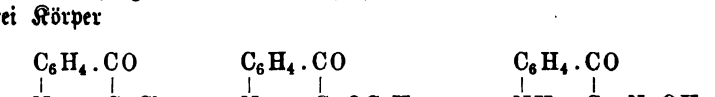
Baeyer zu den unsichersten und schwierigsten in der ganzen Indigochemie. Zu ihrer Ausführung wird der Aether in Alkohol gelöst und in einer möglichst kleinen und sofort zu verstopfenden Flasche mit einem Ueberschuß von alkoholischem Ammoniumhydrosulfid zusammengebracht. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird nach kurzer Zeit hellgelb. Bringt man sie nun mit Luft in Berührung, so färbt sie sich unter starker Erwärmung und Abscheidung von Schwefel roth; leitet man dagegen, am besten nach halbstündigem Stehen, einen Kohlensäurestrom hindurch, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet Diäthylindigo ab. Das Hindurchleiten der Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtrirt man das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel, kohlensaurem Ammon und Diäthylindigo ab, läßt das mit Ammoniak versetzte Filtrat noch 24 Stunden an der Luft stehen, wobei sich eine weitere Menge Diäthylindigo in blauen Nadeln abscheidet. Durch Waschen mit Wasser, Extrahiren des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Farbstoff in verfilzten Nadeln von tiefblauer Farbe und schwachem Kupferglanz erhalten; beim Zerreiben liefern dieselben ein rein blaues, auf Druck Kupferglanz annehmendes Pulver.

Der Diäthylindigo, $C_{16}H_8N_2O_2(C_2H_5)_2$ unterscheidet sich von dem gewöhnlichen durch seine bedeutend größere Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Chloroform und Anilin; Aether und Schwefelkohlenstoff nehmen ihn schwieriger auf. Die Lösungen haben eine rein blaue Farbe und zeigen ein Absorptionsspectrum, welches dem des Indigos sehr ähnlich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure schön blau wird. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich in purpurnen Dämpfen, welche sich zu dicken blauen Prismen verdichten; Alkalien und Zinkstaub liefern damit eine Küpe.

Bei der Oxydation wird Aethyl-ψ-Isatin gebildet. Diese Reaction, sowie die Bildung aus dem Aethyl-ψ-Isatin-α-Aethyloxim durch ein schwaches Reductionsmittel liefern den unwiderleglichen Beweis, daß in dem Diäthylindigo das Aethyl an Stickstoff gebunden ist.

Bei der Bildung des Diäthylindigos spielen die Aethylgruppen übrigens nur eine passive Rolle, da das nicht äthylirte ψ-Isatoxim nach derselben Methode behandelt Indigo liefert.

Ferner hebt Baeyer hervor, daß auch Isatinchlorid und Aethylisatin bei der Behandlung mit Schwefelammon ebenso Indigo liefern, wie das ψ-Isatoxim, und daß die Indigobildung nur dann stattfindet, wenn die Reduction eine gemäßigte ist. So liefern die Oxime z. B. keine Spur des Farbstoffs, wenn man sie mit Eisessig und Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt und die Lösung dann an der Luft stehen läßt. Durch die Reduction der drei Körper



Isatinchlorid Aethylisatin ψ-Isatin-α-Oxim

entstehen vielleicht zunächst Verbindungen, welche durch Abspaltung von Salzsäure, Alkohol oder Hydroxylamin die freie Indogengruppe (s. u.) oder auch Indoxyl zu liefern im Stande sind.

Am Schlusse dieser denkwürdigen Abhandlung faßt Baeyer das Ergebniß seiner Untersuchung in folgenden Sätzen zusammen:

„1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_4—C—C—C—C—C_6H_4.$$

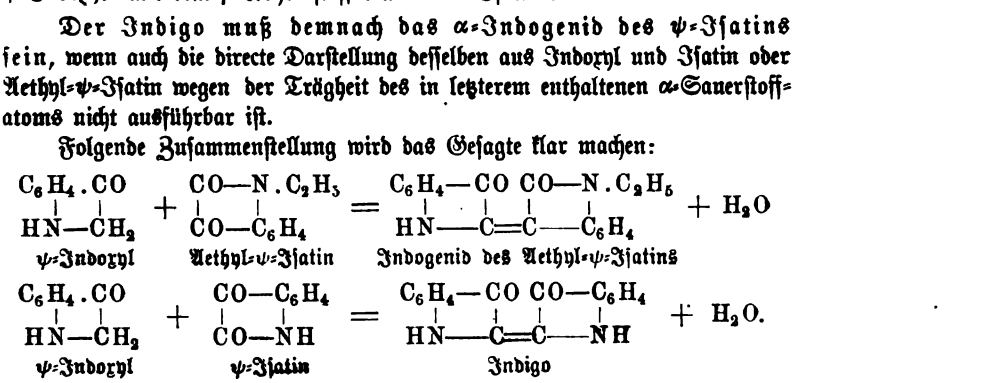
3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethyl-ψ-Isatins unzweifelhaft.

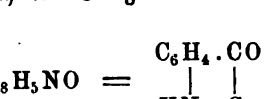
5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines ψ-Indoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom des ψ-Isatins.

Der Indigo muß demnach das α-Indogenid des ψ-Isatins sein, wenn auch die directe Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Aethyl-ψ-Isatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen α-Sauerstoffatoms nicht ausführbar ist.

Folgende Zusammenstellung wird das Gesagte klar machen:



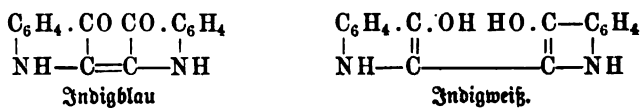
Man kann hiernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen Gruppe



betrachten, die ich deshalb Indogen nennen will, während der Name „Indogenide“ solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwerthige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molecül enthalten.

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften des Indigos genügt diese Annahme vollständig, da alle Indogenide, den Azofarbstoffen ähnlich, gelb bis blauroth gefärbt sind und einige von ihnen blaue Salze liefern, deren Lösungen das Indigospectrum zeigen. Man braucht also nur die Hypothese zu machen, daß durch die Verbindung der Indogengruppe mit sich selbst ihre Wirkung auf das Licht so gesteigert wird, wie wir es am Indigo beobachten.“

Durch die im Vorstehenden geschilderten Untersuchungen ist die Frage nach der Constitution des Indigblaus zum Abschlusse gebracht worden. Die nächste Frage wäre nun wohl die nach der Formel des Indigweiß, welches durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an das Indigblaumolecül gebildet wird. Die Formel des letzteren besitzt zwei Stellen, welche Angriffspunkte für die Hydrirung bilden können: die Gruppe —C=C— mit ihrer Doppelbindung und die beiden Ketongruppen. Daß der Wasserstoff sich unter Lösung der Doppelbindung an die erstere Gruppe anlagern könnte, erscheint wohl als ausgeschlossen, da dann das Indigweiß als gesättigte Verbindung beständiger sein müßte, als der Indigo und seine überaus leichte Rückverwandlung in den Farbstoff schon durch den Sauerstoff der Luft vollkommen unverständlich wäre; auch seine, im Gegensatze zu dem indifferenten Indigo, phenolartige Natur wäre mit einer solchen Annahme unvereinbar. — Die Ketongruppen sollten durch Reduction in die secundäre Alkoholgruppe —CH.OH übergehen. Dann aber müßte eine jede derselben zwei Wasserstoffatome aufnehmen; und da bei der symmetrischen Structur des Indigos die Reduction gewiß nicht auf eine Hälfte des Molecüls beschränkt bleibt, so sollte das Indigweiß nicht $C_{16}H_{12}N_2O_2$, sondern $C_{16}H_{14}N_2O_2$ sein. Baeyer hat deshalb schon früher [1]) eine Formel für das Indigweiß angenommen, welche diesen Verhältnissen Rechnung trägt und deren Beziehung zu der nunmehr feststehenden Indigoformel sich folgendermaßen gestaltet:



Indigblau — Indigweiß.

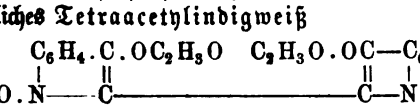
Nach dieser Auffassung würden die Ketongruppen bei der Reduction in tertiäre Alkoholgruppen übergehen; gleichzeitig wäre aber die Umwandlung von Indigblau in Indigweiß mit einem Bindungswechsel verbunden — ein Vorgang, welcher gerade in der Indigogruppe vielfach beobachtet worden ist (Uebergang von Isatin und Indoxyl in Derivate des ψ-Isatins und ψ-Indoxyls ꝛc.). — Der schwach saure Charakter des Indigweiß aber ist bei Annahme der obigen Formel auf die beiden Hydroxylgruppen zurückzuführen, welche in Folge ihrer Stellung innerhalb des Indogenringes, ebenso wie die im Benzolringe stehenden, phenolartige Eigenschaften annehmen.

Die obige Formel des Indigweiß kann demnach wenn nicht als bewiesen, so doch als der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution des Leukoindigos bezeichnet werden.

Eine wesentliche Erweiterung erhielt die Chemie des Indigweiß vor einigen Jahren durch eine Arbeit C. Liebermann's, welchem es gelang, ein Diacetylindigweiß zu erhalten [2]). Es entsteht durch Behandlung von Indigo mit einer Mischung von Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und ist eine aus Eisessig in fast weißen Nadeln krystallisirende, bei 226° schmelzende,

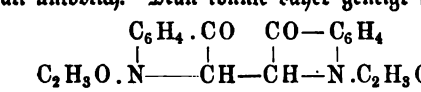
[1]) Dieses Werk, S. 972. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 442 (1888) Anm. C. Liebermann und F. Dickhut, ibid. 24, 4130 (1891).

sehr gut haltbare Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure in Eisessig geht es in Diacetylindigblau über:

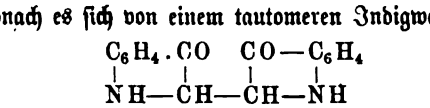


Diese Verbindung scheidet sich bei ihrer Bildung in karminrothen Krystallblättchen ab; in den meisten Lösungsmitteln ist sie wenig löslich, in Benzol aber mit prächtig rother Farbe. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkali geht sie leicht in Indigblau über. Uebrigens konnte der Körper auch direct aus dem Indigo erhalten werden durch Einwirkung von viel Acetylchlorid und kochendem Eisessig. — Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß die Existenz und Bildung des Diacetylindigblaus ein weiterer und sehr directer Beweis für die Richtigkeit von Baeyer's Indigoformel ist, insbesondere für die Anwesenheit der beiden Imidgruppen in derselben.

Für das Diacetylindigweiß läßt sich nicht ohne Weiteres eine bestimmte Formel aufstellen. Nach der oben für das Indigweiß angenommenen Formel enthält dieser Körper zwei NH- und zwei OH-Gruppen; bei der angewandten Acetylirungsmethode sollte man hiernach die Bildung eines Tetracetylderivates erwarten. Da ein solches nicht entstanden ist, so wird man annehmen müssen, daß nur die leichter acetylirbaren Imidgruppen in Reaction getreten sind, was auch durch die Ueberführung in Diacetylindigo bestätigt wird. Aber die Hydroxyle können auch nicht mehr vorhanden sein, denn das Diacetylindigweiß ist in kaltem Alkali unlöslich. Man könnte daher geneigt sein, ihm die Formel



zu ertheilen, wonach es sich von einem tautomeren Indigweiß

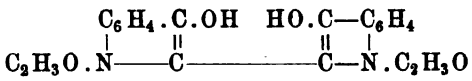


ableiten würde, und welches naturgemäß kein Tetra-, sondern nur ein Diacetat bilden könnte; gegen eine solche Formulirung wären aber die oben bereits ausgesprochenen Bedenken bezüglich des Indigweiß gleichfalls anwendbar.

Uebrigens wurde schließlich durch reducirende Acetylirung des Acetylindigos ein wirkliches Tetraacetylindigweiß

erhalten. Auch dieses giebt beim Kochen mit verdünntem Alkali wieder Indigblau.

Endlich wurde noch ein tautomeres (β)-Diacetylindigweiß erhalten, und zwar durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetylindigblau. Das Hydrazin wirkt hierbei als Reductionsmittel. Im Gegensatze zu der isomeren Verbindung löst sich das β-Diacetylindigweiß in kaltem Alkali zu einer Indigküpe, und es muß ihm daher wohl die Formel



zuerkannt werden. Durch weiteres Acetyliren geht es in das auch aus Diacetylindigblau entstehende Tetraacetylindigweiß über.

Die Synthesen des Indigblau.

Unter den älteren Synthesen des Indigblaus haben besonders diejenige aus o-Nitrophenylpropiolsäure und die mit Hülfe des o-Nitrobenzaldehyds bewirkten ein allgemeineres Interesse erregt, welches sich auch auf die Möglichkeit technischer Verwendbarkeit erstreckte. Die Ueberführung des o-Nitrophenylacetylens in Indigblau ist dagegen von besonderer Wichtigkeit für die Lösung der Constitutionsfrage geworden. — In neuerer Zeit ist zu jenen alten eine ganze Anzahl neuer Synthesen gekommen, welche wohl alle mehr oder weniger von technischen Gesichtspunkten ihren Impuls erhalten haben; sie sind aber zugleich zu ebenso vielen Bestätigungen der Baeyer'schen Indigoformel geworden. Ehe wir auf diese eingehen, sind hier kurz einige Arbeiten zu erwähnen, welche sich noch an die älteren Synthesen anschließen und zum Theil den Mechanismus derselben etwas deutlicher beleuchtet haben.

Neben dem Propiolsäureverfahren waren es, wie schon bemerkt, die Umsetzungen des o-Nitrobenzaldehyds, welche das Interesse der Techniker erweckten. Derselbe konnte mit Aceton, Aldehyd oder Brenztraubensäure zu Verbindungen condensirt werden, welche besonders leicht in Indigblau übergehen [1]). Außerdem hatte man auch das o-Amidoacetophenon, sowie o-Amidophenylacetylen für die Indigosynthese verwendet [2]).

Zunächst ist zu erwähnen, daß das Condensationsproduct des o-Nitrobenzaldehyds mit Aceton, das o-Nitrophenylmilchsäureketon

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

neuerdings von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. in Form einer wasserlöslichen Bisulfitverbindung unter dem Namen Indigosalz in den Handel gebracht wird [3]). Zu seiner Darstellung erwärmt man 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Natriumbisulfit auf 50 bis 55°, wodurch fast augenblickliche Lösung erfolgt; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Paste von kleinen Kryställchen, welche in dieser Form, sowie nach dem Trocknen in kaltem Wasser leicht löslich sind. Da es durch Alkalien unter Bildung von Indigo zersetzt wird, so soll es zur Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser dienen.

Im Anschluß an die Acetoncondensation des o-Nitrobenzaldehyds haben A. Baeyer und P. Becker [4]) die entsprechende Umsetzung des p-Nitrobenzaldehyds untersucht; sie erhielten dabei ganz im Sinne der früheren Erfahrungen das p-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon

---

[1]) Dieses Werk, S. 975 f. — [2]) Ibid. — [3]) D. R.-P. Nr. 73377 vom 8. Jan. 1893; Eug. Fischer, Bull. soc. industr. de Mulhouse, 12. Juli 1893. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1968 (1883).

$$1,4\ C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}$$

welches auch, ebenso wie die isomere o-Verbindung unter Wasserabspaltung leicht in p-Nitrocinnamylmethylketon:

$$1,4\ C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}$$

übergeht. In Indigo lassen sich beide Körper selbstverständlich nicht verwandeln.

Ferner ist die Aldehydcondensation des o-Nitrobenzaldehyds inzwischen von A. Baeyer und B. Drewsen[1]) näher studirt worden. Die Reaction verläuft in schwach alkalischer Lösung bei niederer Temperatur; sie ist eine Aldolcondensation und führt zum o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix} + CH_3.CHO = C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CHO\\NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Der Körper krystallisirt mit 1 Mol. Aldehyd zu der Verbindung $C_9H_9NO_4 . C_2H_4O$. Durch Oxydation mit Silberoxyd liefert er die o-Nitrophenylmilchsäure[2])

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.COOH\\NO_2\end{matrix}$$

Kochen mit Essigsäureanhydrid führt ihn unter Wasserabspaltung in o-Nitrozimmtaldehyd

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH.CHO\\NO_2\end{matrix}$$

über. — Mit wässerigen Alkalien liefert der o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd direct Indigo.

Die Bildung von Indigo aus o-Amidoacetophenon untersuchte Baeyer in Gemeinschaft mit Fr. Blöm[3]). Das Ausgangsmaterial für diese Synthese bildete zunächst wieder die o-Nitrophenylpropiolsäure, welche durch Reduction in o-Amidophenylpropiolsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}C{\equiv}C.COOH\\NH_2\end{matrix}$$

übergeführt wurde. Diese Reduction gelingt aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen durch Einwirkung von Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung. Destillirt man die o-Amidophenylpropiolsäure mit Wasserdämpfen, so zerfällt sie im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}C{\equiv}C.COOH\\NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_3\\NH_2\end{matrix} + CO_2.$$

Diese Zersetzung ist aber keineswegs glatt, vielmehr verharzt der größere Theil der Säure. — Eine bessere Darstellung des o-Amidoacetophenons läßt sich vom o-Nitrophenylacetylen aus bewerkstelligen, indem dieses zunächst amidirt

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2205 (1883). — [2]) Vergl. auch A. Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2208 (1883). — [3]) Ibid. 15, 2153 (1882); 17, 963 (1884); vergl. Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 21592 vom 12. Aug. 1882; Nr. 23785 vom 13. Jan. 1883.

und das so erhaltene o-Amidophenylacetylen dann mit Schwefelsäure behandelt wird. Die Reaction, welche zuerst von C. Friedel und M. Balsohn[1]) zur Ueberführung von Phenylacetylen in Acetophenon verwendet worden ist, verläuft im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\equiv CH\\NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_3\\NH_2\end{matrix}$$

Durch Brom wird das o-Amidoacetophenon, je nach den Umständen, in verschiedene Substitutionsproducte übergeführt. Tritt dasselbe nur in die Seitenkette, so wird zunächst ein Bromid

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2Br\\NH_2\end{matrix}$$

erhalten, welches leicht Indigo liefert; dieser Uebergang beruht auf der intermediären Bildung von Indoxyl:

$$\begin{matrix}C_6H_4-CO\\|\quad\;\;|\\NH_2\quad CH_2Br\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4.C.OH\\|\quad\;\;\|\\NH-CH\end{matrix} + HBr.$$

Kurz vorher hatte H. Gevekoht[2]) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das in der Seitenkette bromirte o-Nitroacetophenon Indigblau erhalten; beide Vorgänge beruhen wahrscheinlich auf derselben Reaction, da anzunehmen ist, daß das Schwefelammonium zunächst die Nitrogruppe reducirt, und so das in der Seitenkette bromirte o-Amidoacetophenon erzeugt. Bei energischerer Einwirkung des Broms geht das o-Amidoacetophenon (in Form seiner Acetylverbindung angewandt) in höher bromirte Verbindungen über, welche das Brom theils in der Seitenkette, theils im Benzolkern enthalten. Näher untersucht wurde besonders der Tribromkörper (ω-Dibromisobromamidoacetophenon)

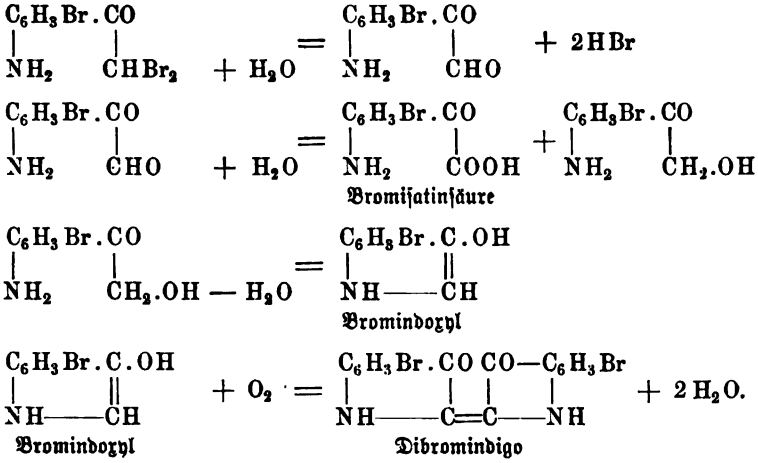
$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CO.CHBr_2\\NH_2\end{matrix}$$

Kocht man diesen Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich mit bräunlichgelber Farbe; nach dem Abkühlen scheidet sich beim Umschütteln mit Luft Dibromindigo in feinen Nadeln ab, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform leicht vom Indigo unterscheiden läßt. — Säuert man die durch Kochen des Tribromproductes mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit nach der Abscheidung des Bromindigos an, so läßt sich derselben mittelst Aether Bromisatin entziehen. Versetzt man die Flüssigkeit vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Bromindirubin nieder. Baeyer erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, daß die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit bromisatinsaures Natrium oder Bromindoxyl enthält. Läßt man Luft zu der alkalischen Flüssigkeit hinzutreten, so bildet sich aus dem Bromindoxyl Bromindigo; setzt man dagegen eine Säure hinzu, so wirkt das frei gewordene Bromisatin auf das Bromindoxyl ein und erzeugt damit Dibromindirubin[3]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 364 (1881). — [2]) Liebig's Ann. 221, 330 (1883). — [3]) Siehe o. S. 1630.

Die gleichzeitige Entstehung von Bromisatin und Bromindoxyl ist ebenso leicht zu verstehen, da durch Ersatz der beiden Bromatome in der Seitenkette zunächst ein aldehydartiger Körper entstehen kann, welcher in der alkalischen Lösung Veranlassung zur Bildung einer Säure — der Bromisatinsäure — und eines Alkohols giebt, welcher durch Wasserverlust in Bromindoxyl übergehen kann:



Von weiteren Derivaten des o-Amidoacetophenons sind noch eine Aethyl- und eine Benzylverbindung

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\NH.CH_2.CH_3\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\NH.CH_2.C_6H_5\end{cases}$$

zu erwähnen [1]), weil es nahe lag, dieselbe in äthylirtes bezw. benzylirtes Indigblau überzuführen. Die dahin zielenden Versuche hatten indessen keinen Erfolg; dagegen konnte aus dem o-Nitrosobenzylamidoacetophenon:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\N(NO)C_7H_7\end{cases}$$

durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemenge von indigoähnlichen Farbstoffen erhalten werden, welches wahrscheinlich aus Indigo und Benzylindigo bestand. Die Bildung des ersteren erklärt sich durch die Abspaltung der Benzylgruppe, welche sich in der That durch das Auftreten eines starken Benzaldehydgeruchs bei der Reaction bemerkbar machte.

m-Dibromindigo und m-Dichlorindigo erhielten ferner A. Baeyer und E. Wirth [2]) durch Einwirkung von Natronlauge auf o-Nitro-m-Brom-(bezw. Chlor-)cinnamylmethylketon:

$$C_6H_3Br.NO_2.CH{=}CH.CO.CH_3$$
$$C_6H_3Cl.NO_2.CH{=}CH.CO.CH_3$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 971 (1884). — [2]) Liebig's Ann. 284, 154 (1894).

Beide sind dem gewöhnlichen Indigblau sehr ähnlich; ob dieser Dibromindigo mit dem aus dem gebromten o-Amidoacetophenon entstehenden identisch ist, ist den gemachten Angaben nicht bestimmt zu entnehmen; es ist aber sehr wahrscheinlich, da bei der Bromirung des o-Amidoacetophenons das Brom in die m-Stellung zur Ketongruppe treten dürfte. Das aus Bromisatin erhaltene Dibromindigblau [1]) wird wohl gleichfalls mit der hier besprochenen Verbindung identisch sein.

In naher Beziehung zu den eben besprochenen Reactionen steht die erste, von C. Engler und A. Emmerling schon 1870 ausgeführte Synthese des Indigblaus durch Destillation von Nitroacetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub, welche freilich nur Spuren des Farbstoffs lieferte und bei späteren Wiederholungen stets negative Resultate ergab [2]). Der Grund der geringen und unsicheren Ausbeuten ist wohl ohne Zweifel in dem Umstande zu suchen, daß das verwandte Nitroacetophenon hauptsächlich aus der m-Verbindung bestand und nur kleine Mengen des für die Indigobildung allein in Betracht kommenden o-Körpers enthielt [3]). C. Engler hat nun neuerdings den Versuch mit reinem o-Nitroacetophenon wiederholt und konnte dabei die Bedingungen zu seinem Gelingen präcisiren [4]). Immerhin liefert er auch unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen nur sehr kleine Mengen des Farbstoffs, und die Reaction, welche Engler durch die Gleichung

$$2\,C_6H_4.NO_2.CO.CH_3 + 2\,H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,H_2O$$

ausdrückt, ist eine nichts weniger als glatte.

Im Anschluß hieran hat C. Engler in Gemeinschaft mit K. Dorant [5]) einige weitere Indigobildungen beobachtet, deren eine dadurch ein besonderes Interesse erweckt, daß sie in Folge eines unter der Wirkung des Sonnenlichtes eintretenden intramolecularen Oxydationsprocesses vor sich geht: Das Benzyliden-o-Nitroacetophenon (aus o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd) färbt sich in directem Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoësäure (und Bittermandelöl) in Indigo über:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}<NO_2\\CO.CH{=}CH.C_6H_5\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}<NH\\CO\end{matrix}>C{=}C\begin{matrix}<NH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,C_7H_6O_2.$$

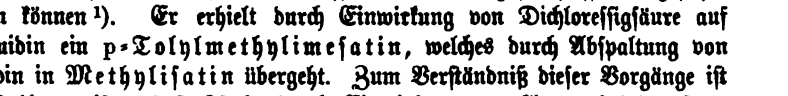
Eine praktische Verwerthung dieser Reaction ist, u. a. wegen zu geringer Ausbeute, ausgeschlossen.

An die Synthesen des Indigblaus aus o-Nitrophenylpropiolsäure und aus den o-Nitro- bezw. Amidoderivaten des Benzaldehyds und des Acetophenons schließt sich dann weiter eine ganze Reihe von Synthesen, welche auf wesentlich anderer Grundlage ruhen. Zunächst hat schon 1883 P. J. Meyer eine sehr interessante Bildungsweise des Isatins und seiner Homologen auf-

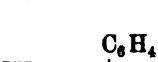
---

[1]) Dieses Werk, S. 1013. — [2]) Ibid. S. 954. — [3]) Ibid. S. 1047. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 309 (1895). — [5]) Ibid. 2497.

gefunden, welche dann leicht in die entsprechenden Indigofarbstoffe übergeführt werden können [1]). Er erhielt durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Toluidin ein p-Tolylmethylimesatin, welches durch Abspaltung von Toluidin in Methylisatin übergeht. Zum Verständniß dieser Vorgänge ist darauf hinzuweisen, daß Isatin durch Einwirkung von Ammoniak das sogenannte Imesatin liefert, welches mit Wahrscheinlichkeit als ein Imido-ψ-Isatin aufzufassen ist:

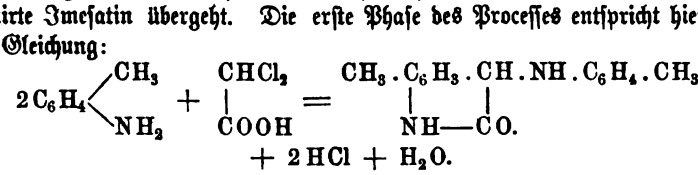


Das Imesatin zerfällt durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wieder in Ammoniak und Isatin. — Primäre Amine geben in analoger Weise mit Isatin die am Stickstoff substituirten Imesatine:

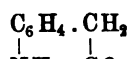


welche gleichfalls leicht wieder in Isatin und die betreffenden Amine gespalten werden.

C. Duisberg, welcher die P. J. Meyer'sche Umsetzung einem eingehenden Studium unterworfen hat [2]), zeigte nun weiter, daß das p-Tolylmethylimesatin nicht das unmittelbare Reactionsproduct von Dichloressigsäure und p-Toluidin ist, sondern daß zunächst eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung entsteht, welche dann durch Oxydation an der Luft in das substituirte Imesatin übergeht. Die erste Phase des Processes entspricht hiernach der Gleichung:



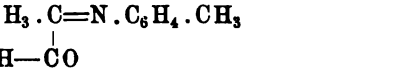
Dieses Zwischenproduct ist somit als ein homologes Tolylamidooxindol aufzufassen:



Oxindol

Methyloxindol Amidomethyloxindol Tolylamidomethyloxindol.

Letzterer Körper verliert dann an der Luft zwei Atome Wasserstoff und liefert das

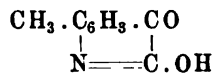


p-Tolylmethylimesatin.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 2261 (1883); D. R.-P. Nr. 25136 vom 2. März 1883. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 190 (1885); Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 25136 vom 22. Dec. 1883.

Durch Einwirkung starker Säuren und Basen wird dieser Körper dann, wie alle Imesatine, gespalten, und liefert so neben p-Toluidin das:



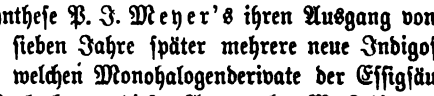
p-Methylisatin.

Dieses Methylisatin wird dann, ebenso wie Isatin selbst, durch Ueberführen in das Chlorid und Reduction desselben, z. B. mittelst Zink oder Jodwasserstoff in Eisessig, in p-Dimethylindigblau verwandelt [1]). Dieser Farbstoff kann nach seiner Bildungsweise mit dem aus m-Xylol erhaltenen Dimethylindigblau [2]) identisch oder aber auch isomer sein.

Wie leicht ersichtlich, ist die ganze Reihe von Reactionen durchaus nicht an die Verwendung des p-Toluidins gebunden. In der That wird in dem oben angeführten Patente auch die Ueberführung des Anilins in gewöhnliches Isatin bezw. Indigo, sowie diejenige anderer Amine in substituirte Isatine — Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Naphtylisatin ꝛc. — erwähnt, welche dann ihrerseits durch Reduction ihrer Chloride die entsprechenden Substitutionsproducte des Indigos liefern.

Uebrigens können an Stelle der Dichloressigsäure auch andere „halogenisirte Essigsäuren" verwendet werden; ferner deren Amide und Aldehyde, sowie dihalogenisirte Acetone u. s. w.

Während die Synthese P. J. Meyer's ihren Ausgang von der Dichloressigsäure nahm, sind sieben Jahre später mehrere neue Indigosynthesen aufgefunden worden, bei welchen Monohalogenderivate der Essigsäure eine Rolle spielen. Die erste Beobachtung dieser Art machte W. Flimm [3]); er erhielt durch Erhitzen von Bromacetanilid, $C_6H_5.NH.CO.CH_2Br$ mit Aetzkali eine Schmelze, deren Lösung in Wasser bald blau wird und Indigo ausscheidet. Außerdem entsteht Anilin, und besonders auch i-Cyanphenyl. Flimm vermuthet, daß hierbei zunächst Indoxyl — bezw. ψ-Indoxyl — entsteht:



welches dann durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in Indigo übergeht. — In entsprechender Weise wurde aus Monobromacet-p-toluid, $C_6H_4.CH_3.NH.CO.CH_2Br$ Dimethylindigo erhalten.

Die Ausbeute ist bei diesen Synthesen nur eine geringe: es wurden 4 Proc. von dem angewandten Anilid an Farbstoff erhalten. Dies erklärt sich vielleicht aus dem Umstande, daß die Reaction offenbar mit einer Umlagerung: Austausch der CO- gegen die CH_2-Gruppe, verbunden ist, wie ein Blick auf die obige Gleichung lehrt. Anderenfalls hätte das dem Indoxyl isomere Oxindol entstehen müssen, welches aber nicht einer so directen Ueberführung in Indigo fähig ist.

---

[1]) Vergl. dieses Werk, S. 953, 1000. — [2]) Ibid. 1018. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 57 (1890).

Ohne eine solche Umlagerung verläuft eine Reaction, welche zuerst von K. Heumann[1]) bekannt gemacht wurde und fast gleichzeitig mit ihm auch von A. Biedermann und R. Lepetit[2]), sowie von L. Lederer[3]) entdeckt worden ist. Sie besteht in der Einwirkung von schmelzendem Alkali auf Phenylglycin. Letztere Verbindung wird durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anilin erhalten:

$$C_6H_5.NH_2 + ClCH_2.COOH = C_6H_5.NH.CH_2.COOH + HCl.$$

Wird ein Theil Phenylglycin in einer Retorte bei möglichstem Luftabschluß mit zwei Theilen Aetzkali bei etwa 260° geschmolzen, so entsteht ein gelb gefärbtes Product, welches in Wasser sich zu einer Art Küpe löst, die dann an der Luft rasch Indigo abscheidet. Die Operation muß aber sehr vorsichtig geleitet werden, da bei zu starkem oder zu lange andauerndem Erhitzen der Indigo liefernde Körper bald wieder zerstört wird. — Statt des Aetzkalis kann auch Aetznatron bei der Schmelze verwendet werden; die Reactionstemperatur ist dann etwas höher.

Es war von vornherein wahrscheinlich, und ist durch spätere Erfahrungen noch wahrscheinlicher geworden, daß auch bei der Alkalischmelze des Phenylglycins Indoxyl — bezw. ψ-Indoxyl — als Zwischenproduct entsteht; die Reaction erfolgt dann im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ NH.CH_2.COOH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ | \quad\quad | \\ NH—CH_2 \end{array}$$

und die Oxydation der letzteren zu Indigo:

$$2\begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ | \quad\quad | \\ NH—CH_2 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.CO\ CO.C_6H_4 \\ | \quad\quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ NH—C=C—NH \end{array} + 2H_2O.$$

Die Indigosynthese mittelst Phenylglycin ist der Ausdehnung auf zahlreiche Derivate und Analogen des Phenylglycins fähig, und führt dann in entsprechender Weise zu Substitutionsproducten bezw. Analogen des Indigblaus. Eine ganze Anzahl von Patenten ist in Folge dessen auf den Gegenstand genommen worden[4]). Dabei hat man es in der Hand, die substituirenden Gruppen an den Kohlenstoff oder Stickstoff zu binden. So erhält man aus Aethylanilin, $C_6H_5.NHC_2H_5$ und Chloressigsäure ein Aethylphenylglycin:

$$C_6H_5.N(C_2H_5)CH_2.COOH,$$

welches durch Kalischmelze und nachherige Oxydation ein Diäthylindigblau:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CO\ CO—C_6H_4 \\ | \quad\quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ C_2H_5.N——C=C——N.C_2H_5 \end{array}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 3043 (1890); Journ. f. prakt. Chem. 43, 111 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 3289 (1890). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 42, 383, 565 (1890); 43, 303 (1891). — [4]) K. Heumann, D. R.-P. Nr. 54 626 vom 5. Mai 1890; Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.; D. R.-P. Nr. 58276 vom 15. Aug. 1890; Nr. 61711 vom 28. Oct. 1890; Nr. 61712 vom 30. Dec. 1890; Nr. 63309 vom 10. Aug. 1891; Nr. 63310 vom 10. März 1891; ferner K. Heumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 977, 1346 (1891).

liefert. Dieser Körper ist offenbar identisch mit dem von Baeyer durch Reduction des Aethyl-ψ-Isatins erhaltenen Farbstoff[1]); er färbt etwas grünlicher als der gewöhnliche Indigo.

Aus o-Toluidin und Chloressigsäure entsteht ein o-Tolylglycin:

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . CH_2 . COOH;$$

dieses giebt bei entsprechender Behandlung ein Dimethylindigblau:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 . C_6H_3 . & CO & & CO & — & C_6H_3 . CH_3 \\ | & | & & | & & | \\ NH — & C & = & C & — & NH \end{array}$$

welches gleichfalls grünlicher färbt als gewöhnlicher Indigo. Auffallenderweise färbt dagegen die Sulfosäure Wolle in saurem Bade röther als Indigokarmin. — Auch dieser Farbstoff kann mit dem aus m-Xylol darstellbaren Dimethylindigo identisch oder isomer sein. — p-Tolylglycin giebt im Gegensatze zu der o-Verbindung auf demselben Wege keinen Indigo.

Dagegen führte H. Wichelhaus[2]) das α- und β-Naphtylglycin in Indigofarbstoffe über; doch läßt sich der Phenylglycinproceß nicht unverändert in die Naphtalinreihe übertragen. Man gelangt aber zum Ziel, wenn man die Naphtylglycine gewissermaßen in stat. nasc. verwendet, wie sie aus der Umsetzung von α- bezw. β-Naphtylamin mit Chloressigsäure unter Mitwirkung von wasserfreiem Natriumacetat hervorgehen. Das so erhaltene Reactionsproduct wird unmittelbar, ohne Isolirung der Glycine, mit Kali oder Natron verschmolzen. α- und β-Naphtalinindigo sind grüne, in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Indigblau ähnliche Farbstoffe. Sie können als Küpe oder nach Ueberführung in die Sulfosäuren zum Färben benutzt werden. Der α-Naphtalinindigo färbt bläulichgrün, die β-Verbindung grün. Die Constitution entspricht der des gewöhnlichen Indigblaus:

$$\begin{array}{ccccccc} C_{10}H_6 . & CO & & CO & — & C_{10}H_6 \\ | & | & & | & & | \\ NH — & C & = & C & — & NH \end{array}$$

Sehr wahrscheinlich nehmen die CO- und die NH-Gruppe im α-Naphtalinindigo die Stellung NH (1) CO (2) ein, im β-Naphtalinindigo die Stellung CO (1) NH (2).

In einem nahen, aber noch nicht genügend aufgeklärten Zusammenhange zu den eben besprochenen Reactionen steht eine neue Bildungsweise der Indigblaudisulfosäure durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycin. Sie wurde fast gleichzeitig in den Laboratorien der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld und der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. durch B. Heymann[3]), bezw. R. Knietsch[4]) entdeckt. Beispielsweise läßt man auf 1 Theil Phenylglycin, welches mit 20 Theilen Sand fein zerrieben ist, 20 Theile einer Säure von 80 Proc.

---

[1]) S. o. S. 1630. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 2547 (1893); D. R.-P. Nr. 69636 vom 6. März 1892. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 1476, 3066 (1891); D. R.-P. Nr. 63218 vom 9. Dec. 1890. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2086 (1891).

Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Auch in diesem Falle entsteht zunächst ein farbloses Zwischenproduct, welches erst durch nachherige Oxydation in den Farbstoff übergeht. — In ähnlicher Weise kann man nach den Angaben der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) vom Methyl- und Aethylphenylglycin, $C_6H_5.NH(CH_3).CH_2.COOH$ bezw. $C_6H_5.NH(C_2H_5).CH_2.COOH$ zu am Stickstoff alkylirten Indigosulfosäuren gelangen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, Wolle mit blaugrünen Tönen anzufärben. Die hierzu nöthigen substituirten Phenylglycine werden durch Umsetzung von Monomethyl- bezw. Monoäthylanilin mit Monochloressigsäure gewonnen.

Die Synthesen von Indigofarbstoffen mittelst des Bromacetanilids und des Phenylglycins, sowie der Homologen und Analogen des letzteren unterscheiden sich in einem Punkte sehr wesentlich von allen früheren Synthesen: während die letzteren sämmtlich von solchen Benzolderivaten ausgingen, welche bereits eine kohlenstoff- und eine stickstoffhaltige Seitenkette in der für die Indigobildung erforderlichen Orthostellung enthalten, dienen für die zuletzt besprochenen Synthesen Monoderivate, in deren Benzolkern nur ein Stickstoffatom eingefügt ist. An dieses sind die beiden, zur Bildung des halben Indigomolecüls noch erforderlichen Kohlenstoffatome in Form des Essigsäurerestes gebunden; die ganze Kette schließt sich im Verlaufe der Synthese zum Ringe, indem nun auch das Endglied in den Benzolkern eingreift. Es ist sehr bemerkenswerth, daß dieser Eingriff stets in der o-Stellung erfolgt, wie es freilich aus stereochemischen Gründen kaum anders zu erwarten wäre; ohne dies wäre aber auch die Indigobildung nicht möglich.

Bei einigen weiteren Synthesen ist dann wieder auf die o-Derivate zurückgegriffen worden, und zwar wurde die Anthranilsäure, eines der am längsten bekannten Abbauproducte des Indigos, auch zum Aufbau des Farbstoffs benutzt[2]). Diese o-Carbonsäure des Anilins geht, ganz analog diesem, durch Umsetzung mit Monochloressigsäure in eine Phenylglycin-o-Carbonsäure über:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.COOH \\ | \\ NH_2 \end{array} + ClCH_2.COOH = \begin{array}{l} C_6H_4.COOH \\ | \\ NH.CH_2.COOH \end{array} + HCl.$$

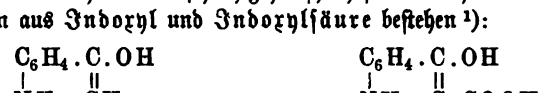
Auch diese Säure giebt, mit Alkali geschmolzen, beim Behandeln der Schmelze mit Wasser eine gelbe Lösung, welche beim Durchleiten von Luft oder durch Oxydation mit Eisenchlorid Indigblau liefert. Ohne Rücksicht auf zunächst entstehende Zwischenproducte kann man den Proceß formuliren:

$$2\begin{array}{l} C_6H_4.COOH \\ | \\ NH.CH_2.COOH \end{array} - 4H_2O - 2CO_2 + O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.CO\,CO.C_6H_4 \\ |\quad\;\; |\;\; | \quad\; | \\ NH-C=C-NH \end{array}$$

Es ist nun aber möglich gewesen, diese Zwischenproducte zu fassen, und es ergab

[1]) D. R.-P. Nr. 68372 vom 18. Jan. 1891. — [2]) K. Heumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23, 3431 (1890); Bad. Anilin- u. Sodafabrik; D. R.-P. Nr. 56273 vom 11. Juli 1890.

sich — wie dies auch bei der Phenylglycinsynthese vermuthet wurde (s. o.) — daß dieselben aus Indoxyl und Indoxylsäure bestehen [1]):



Indoxyl Indoxylsäure.

Die Indoxylsäure bildet sich, wenn man Phenylglycin-o-Carbonsäure mit Aetznatron bei Temperaturen über 200° (bis zur Erzielung eines citronengelben Aussehens) erhitzt und die Schmelze in verdünnte Mineralsäure einträgt; die Indoxylsäure fällt dann als rein weißer bis hellgrünlicher Niederschlag aus. Wird hingegen die Phenylglycin-o-Carbonsäure mit Aetzkali unter Luftabschluß auf Temperaturen über 200° erhitzt, so enthält die Schmelze hauptsächlich Indoxyl (-Kalium) neben wechselnden Mengen Indoxylsäure (als Kaliumsalz). Behufs Trennung beider wird die in Wasser gelöste Schmelze mit Kohlensäure gesättigt und das frei werdende Indoxyl mit Aether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel extrahirt, sodann aus der vom Indoxyl befreiten Lösung durch eine Mineralsäure die Indoxylsäure abgeschieden.

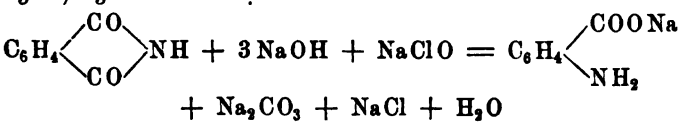
Indoxyl und Indoxylsäure gehen durch Oxydation sehr leicht in Indigo über. Die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Verbindungen können deshalb zur Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser dienen. Man kann auch die Abscheidung des Indoxyls und der Indoxylsäure aus der Lösung der Schmelze selbst auf der Faser vornehmen, um sie dann nachher durch Oxydation auf der Faser in Indigo überzuführen.

Die für diese Synthese nöthige Anthranilsäure wurde früher technisch nicht verwendet und war auch durchaus nicht leicht zugänglich. Beilstein führt noch in der dritten Auflage seines Handbuches der organischen Chemie (1895) die von Liebig im Jahre 1841 beobachtete Bildung der Anthranilsäure beim Erhitzen von Indigo mit starker Kalilauge und Braunstein unter den Methoden zur Darstellung der Säure auf. Außerdem wurde Anthranilsäure bereitet durch Amidiren von o-Nitrobenzoësäure; diese entsteht bei der Nitrirung der Benzoësäure mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure neben der m- und p-Säure, und muß von den Isomeren mühsam getrennt werden. Auch durch Oxydation von o-Nitrotoluol, leichter von o-Nitrozimmtsäure, entsteht o-Nitrobenzoësäure; beide Bildungsweisen können aber für die technische Gewinnung kaum in Betracht kommen, schon deshalb, weil bei der Nitrirung von Toluol bezw. Zimmtsäure stets neben der o-Verbindung der p-Nitrokörper entsteht. Außerdem würde von der o-Nitrozimmtsäure wohl der bequemere Weg über die o-Nitrophenylpropiolsäure oder den o-Nitrobenzaldehyd zum Indigo führen.

Unter diesen Umständen erweckt eine von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aufgefundene Reaction lebhaftes Interesse, welche in der Ueberführung von Phtalimid in Anthranilsäure durch

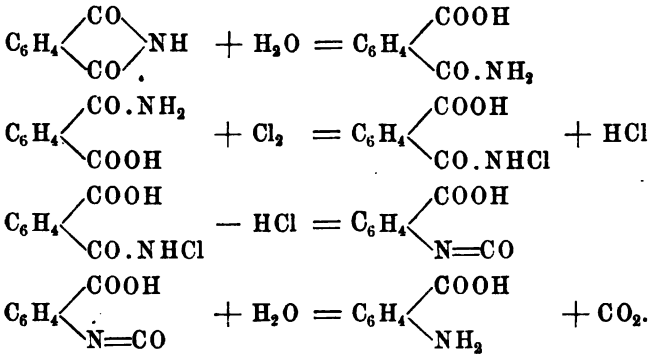
[1]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik; D. R.-P. Nr. 85071 vom 3. April 1894; Nr. 85494 vom 3. April 1894.

Einwirkung von Chlor, Brom, unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen in wässerig-alkalischer Lösung besteht[1]). Der Vorgang kann durch die Bruttogleichung:



$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + 3\,NaOH + NaClO = C_6H_4\begin{matrix}COONa\\NH_2\end{matrix} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

ausgedrückt werden. Er ist ein neues Beispiel der merkwürdigen, von A. W. Hofmann[2]) aufgefundenen Reaction, welche zur Umwandlung eines Säureamides in das um ein Kohlenstoffatom ärmere primäre Amin führt, und läßt sich demnach in die folgenden Phasen zergliedern:



$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO.NH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\COOH\end{matrix} + Cl_2 = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO.NHCl\end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO.NHCl\end{matrix} - HCl = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\N{=}CO\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\N{=}CO\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + CO_2.$$

Bei dieser Darstellungsweise würde Naphtalin das Ausgangsmaterial für die Erzeugung des Indigos bilden. Es müßte zuerst in Phtalsäure, diese in das Anhydrid, und weiter durch Einwirkung von Ammoniak auf letzteres in das Imid verwandelt werden. Nach einer von der Badischen Anilin- und Sodafabrik bei Gelegenheit der bayerischen Landesausstellung in Nürnberg (1896) gemachten Angabe kann thatsächlich aus 1 kg Naphtalin 0,35 kg Indigo erhalten werden. Doch ist es bei diesen Synthesen wohl immer noch kaum auf die Darstellung des Indigos in Substanz abgesehen, sondern vielmehr auf seine Erzeugung auf der Faser. In der That wird die mittelst der Anthranilsäure dargestellte Indoxylsäure (s. oben) seit dem Jahre 1895 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Namen Indophor in den Handel gebracht. Ueber die Verwendung dieses Productes in der Baumwollfärberei und Druckerei hat die genannte Firma ausführliche Mittheilung gemacht[3]). Danach soll zur Erzeugung mittlerer Töne das Gewebe mit einer durch Borax alkalisch gemachten und mit Traganth verdickten Indophorfarbe geklotzt, darauf getrocknet und schließlich durch eine angesäuerte Eisenchloridlösung passirt werden. Letztere Operation erzeugt durch Oxydation der Indoxylsäure das Indigblau auf der Faser.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 55988 vom 17. Mai 1890. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14 (1881) 2725; 15 (1882) 407, 762. — [3]) Lehne's Färberzeitung 1894—1895, S. 221.

Um helle oder dunklere Töne in feineren Zeichnungen (Hemdenartikel, das alte Bleu solide der Mühlhäuser Kattundruckereien) herzustellen, wird das Gewebe erst mit einer Sodalösung von 2° B. imprägnirt und getrocknet; darauf mit der indophorhaltigen Druckfarbe geklotzt bezw. bedruckt, und schließlich der Farbstoff durch Oxydation an der Luft entwickelt. Eine Vorschrift für sehr dunkle Böden dürfte wohl aus ökonomischen Gründen kaum praktische Anwendung finden.

Man kann auch noch auf anderem Wege von der Anthranilsäure zum Indigo gelangen, als über die Phenylglycincarbonsäure. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erhielt den Farbstoff durch Verschmelzen von methylirter Anthranilsäure mit Aetzalkalien unter möglichstem Luftabschluß, Lösen der Schmelze in Wasser und Oxydation mittelst Luft oder eines anderen geeigneten Oxydationsmittels [1]). Die „methylirte Anthranilsäure" wird nach den Angaben des Patentes durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Jodmethyl und Holzgeist bei Gegenwart von Alkali erhalten. Offenbar ist es die Monomethylverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4.COOH \\ | \\ NH.CH_3 \end{array}$$

deren Uebergang in Indoxyl oder eine ähnliche Indigo liefernde Verbindung durch die Alkalischmelze leicht zu verstehen ist.

Ferner stellten J. Fränkel und K. Spiro [2]) aus Anthranilsäure und Aethylenbromid Aethylendianthranilsäure dar:

$$2\,C_6H_4\begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases} + \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} = C_6H_4\begin{cases} COOH \\ NH.CH_2.CH_2.NH \end{cases}\begin{cases} COOH \\ \end{cases}C_6H_4$$

$$+\,2\,HBr,$$

welche dann weiter durch Schmelzen mit Alkali und nachherige Oxydation Indigblau liefert.

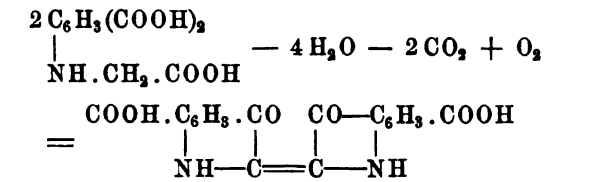
Die der Indigosynthese mittelst Anthranilsäure und Chloressigsäure zu Grunde liegenden Reactionen wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf die Darstellung carboxylirter Indigofarbstoffe ausgedehnt [3]). Den Ausgangspunkt bildet in diesem Falle die 1,2,3-Amidophtalsäure oder Anthranilcarbonsäure, welche durch Umsetzung mit Monochloressigsäure zu einer Phenylglycindicarbonsäure führt:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(COOH)_2 \\ | \\ NH_2 + ClCH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_3(COOH)_2 \\ | \\ NH.CH_2.COOH \end{array} + HCl.$$

---

[1]) D. R.-P. Nr. 79409 vom 16. März 1894. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1685 (1895); D. R.-P. Nr. 83056 vom 5. September 1894. — [3]) D. R.-P. Nr. 73687 vom 11. Juni 1893.

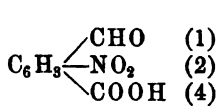
Diese liefert dann durch Alkalischmelze und darauf folgende Oxydation die entsprechende Indigblaudicarbonsäure:



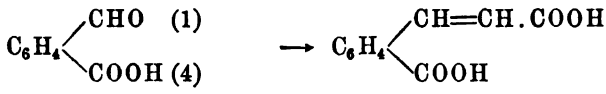
Der Farbstoff scheidet sich aus der Lösung der Schmelze beim Ansäuern in blauen Flocken ab. Durch rauchende Schwefelsäure wird er sulfurirt; das so erhaltene Product ist dem Indigokarmin ähnlich, färbt aber mit viel grünerem Tone als dieser.

Zur Darstellung der für das vorstehende Verfahren erforderlichen 1,2,3-Amidophtalsäure wird α-Nitronaphtalin durch Chromsäure zu 1,2,3-Nitrophtalsäure oxydirt, und diese durch Zinkstaub und Eisessig in der Kälte reducirt (Zinn und Salzsäure liefert nach der Entzinnung mit Schwefelwasserstoff in Folge von CO_2-Abspaltung m-Amidobenzoösäure). — Von einer technischen Bedeutung des carboxylirten Farbstoffs ist bisher nichts bekannt geworden.

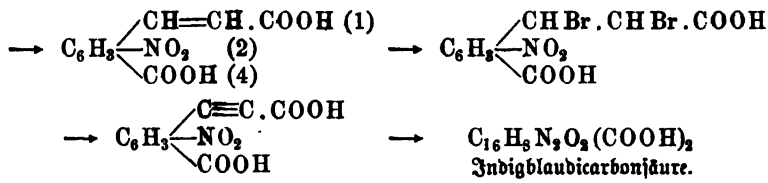
Der Farbstoff aus 1,2,3-Amidophtalsäure ist seiner Bildung nach stellungsisomer mit einer Indigblaudicarbonsäure, welche vor längerer Zeit W. Löw im Baeyer'schen Laboratorium aus der Nitroterephtalaldehydsäure



dargestellt hat[1]). Er erhielt diese Säure aus dem Terephtalaldehyd, $C_6H_4<^{CHO}_{CHO}$ durch partielle Oxydation zu Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4<^{CHO}_{COOH}$ und Nitrirung der letzteren. — Die Nitroterephtalaldehydsäure läßt sich direct — nach Art des o-Nitrobenzaldehyds — durch Aceton in Gegenwart von Alkali in den Indigo überführen. Andererseits kann man auch aus der Terephtalaldehydsäure nach der Perkin'schen Reaction p-Zimmtcarbonsäure darstellen, diese nitriren und über das Bromid in Nitrophenylpropiolcarbonsäure überführen, aus welcher dann der carboxylirte Indigo, ebenso wie der gewöhnliche Indigo, aus Nitrophenylpropiolsäure durch Reduction in alkalischer Lösung gewonnen wird:



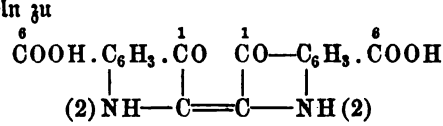
[1]) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. 18, 947 (1885).



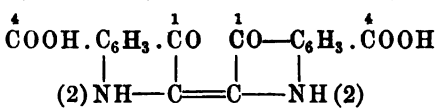
Indigblaudicarbonsäure.

Der so erhaltene Farbstoff ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. In Alkalien löst sich die Indigblaudicarbonsäure mit blaugrüner Farbe, und diese Lösung zeigt sehr scharf das Spectrum des gewöhnlichen Indigos mit einer Verschiebung des charakteristischen breiten Absorptionsstreifens gegen Roth hin. — Die Metallsalze der Indigodicarbonsäure sind in verschiedenen Tönen grün bis blau gefärbt, nur das Silbersalz ist sepiabraun und zeigt nach dem Trocknen im auffallenden Lichte einen eigenen gelben, metallartigen Glanz. Es enthält vier Atome Silber; es sind also nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch die der Imidgruppen durch Silber ersetzt. Die Salze der Alkalien werden durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden.

Nach ihrer Bildung kommen den beiden isomeren Dicarbonsäuren die folgenden Formeln zu

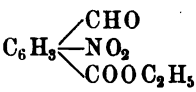


Indigblaudicarbonsäure aus 1,2,3-Amidophtalsäure



Indigblaudicarbonsäure aus Terephtalaldehyd.

Aus dem Aethyläther der Nitroterephtalaldehydsäure



wurde durch Condensation mit Aceton und Natronlauge der Aethyläther der Indigo-p-Dicarbonsäure erhalten. Der aus der Flüssigkeit in dichten Flocken sich abscheidende tiefblaue Farbstoff löst sich in Alkohol und Aether nur in Spuren, schwer in Benzol und Chloroform, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt in schönen tafelförmigen und flach prismatischen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet sich, unter theilweiser Verseifung der Aethergruppen, ein in Alkali mit blauer Farbe lösliches Indigoderivat ab.

Eine sehr merkwürdige Bildung von Indigocarbonsäure beobachteten P. Friedlaender und J. Weisberg[1]): sie erhielten durch Oxydation von

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1641 (1895).

α-Nitronaphtalin mit Kaliumpermanganat, neben einer kleinen Menge α-Nitrophtalsäure, Isatincarbonsäure

$$\begin{array}{l} COOH.C_6H_3.CO \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\;\; N{=}{=}C.OH. \end{array}$$

Diese giebt mit thiophenhaltigem Benzol Indophenincarbonsäure; durch Einwirkung von Phosphorchlorid und Jodwasserstoffsäure geht sie in Indigblaudicarbonsäure über. Nach dieser Bildungsweise ist wohl anzunehmen, daß die Säure mit der aus 1,2,3-Amidophtalsäure erhaltenen o-Dicarbonsäure des Indigos (s. oben) identisch ist.

Anthracenfarbstoffe[1]).

Als die Industrie der Krappräparate in dem an Scharfsinn und Eleganz sich auszeichnenden Verfahren von E. Kopp[2]), das in der Fabrik von Schaaff und Lauth bereits die Probe im Großbetriebe bestanden hatte, eine werthvolle Bereicherung erhalten sollte, gelangten die epochemachenden Resultate der Arbeit von C. Graebe und C. Liebermann[3]) über die künstliche Bildung von Alizarin in die Oeffentlichkeit und bereiteten in ihren Folgen der neuen sinnreichen und technisch leicht ausführbaren Erfindung mitsammt den älteren Fabrikationsprocessen für Gewinnung von Krappextracten ein baldiges Ende.

Von der Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins bis zur rationellen Fabrikation war allerdings noch ein Berg von Schwierigkeiten zu überwinden, und jahrelang noch konnte deshalb der Krapp erfolgreich das Feld behaupten, so daß E. Kopp[4]) Ende 1873 die damalige Situation mit folgenden Worten in zutreffender Weise zu schildern vermochte: „Indessen kann nicht geleugnet werden, daß bis zum jetzigen Augenblick (1873) das Anthracen noch immer zu theuer zu stehen kommt und überdies seine Umwandlung in Alizarin noch stets zu den nicht leicht auszuführenden chemischen Versuchen gehört: hierin liegt wohl der Grund, warum bis zur Stunde das künstliche Alizarin dem Krapp und den aus ihm dargestellten Extracten, also auch dem natürlichen Alizarin und Purpurin, noch nicht eine größere und gefährlichere Concurrenz gemacht hat.... Daß künstliches Alizarin den Krapp und seine haupttechnischen Derivate, das Garancine und die Krappblumen, ersetzen und verdrängen wird, ist zwar so bald nicht zu erwarten und wird auch kaum möglich sein. Aber den aus den Krappwurzeln bereiteten Extracten ist es schon ein bedeutender und gefährlicher Concurrent geworden."

---

[1]) Bearbeitet von Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich. — [2]) Dieses Werk S. 109, 126. — [3]) Berl. Ber. 1869, S. 14; Engl. Pat. Nr. 3850 vom 18. November 1868; Französ. Pat. Nr. 83 557 vom 14. December 1868. — [4]) Dieses Werk S. 377, 416.

Rascher und erfolgreicher, als wie damals vermuthet wurde, setzte der Vernichtungskampf ein; nach Verlauf von wenigen Jahren war der Krappbau auf ein Minimum zurückgedrängt.

Wenn im Jahre 1872 die Production an 20-procentigem Alizarin kaum das Quantum von 250 Tonnen (20-procentiger Paste) erreichen mochte, so stieg im folgenden Jahre diese Zahl auf das Doppelte, 1874 auf das Zweiundeinhalbfache, um sich im Laufe der Zeit noch um ein ganz Bedeutendes zu erhöhen. Die heutige Tagesproduction wird wohl auf 40000 bis 50000 kg geschätzt werden dürfen, ein Quantum, das also ganz beträchtlich den früheren Bedarf an Krappfarbstoffen überschreitet.

Diese ungeahnte Entwickelung ist das Resultat verschiedenartiger zusammenwirkender Factoren. Als erster ist zu nennen die Vervollkommnung in der Gewinnung und damit die Verbilligung des Rohmaterials; als zweiter: Ausarbeitung der Fabrikationsmethoden in allen Stadien; als dritter: Entdeckung neuer werthvoller, vom Alizarin und seinen Analogen sich ableitender Derivate; und endlich als vierter: das Erschließen neuer Anwendungsweisen für all' die Erzeugnisse z. B. in der Wollfärberei.

Die ersten Verfahren zur Herstellung von künstlichem Alizarin, welche sich auf die Erzeugung von Dibromanthrachinon als Durchgangsproduct stützen[1]), haben keine technische Bedeutung erlangt; sie verloren ihr Interesse vollkommen, nachdem festgestellt war, daß mittelst der Anthrachinonsulfosäuren die Farbstoffbildung sich einfacher und glatter vollziehen lasse.

Die Versuche, das Anthrachinon zu sulfiren, blieben anfänglich resultatlos weil bei zu niedriger Temperatur gearbeitet wurde; Caro und unabhängig von ihm Perkin haben gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure auf höhere Temperaturen Sulfirung eintritt. Die in den hierauf bezüglichen Patenten (Engl. Pat. von Graebe, Liebermann und Caro vom 25. Juni 1869 und Engl. Pat. von Perkin vom 26. Juni 1869) enthaltenen Reactionen bilden die Grundlage der Alizarinfabrikation[2]).

Nicht von der gleichen Bedeutung, aber immerhin von hohem praktischen Werth behufs Gewinnung von reinem Anthrapurpurin ist das ebenfalls von Perkin entdeckte Verfahren zur Darstellung von Anthrachinondisulfosäure aus Dichloranthracen (Engl. Pat. vom 17. November 1869).

Die zahlreichen anderen, nach dem gleichen Ziel hinstrebenden Patente haben höchstens theoretisches oder historisches Interesse.

Nach den Angaben des Perkin'schen Patentes entsteht Anthrachinondisulfosäure; da diese beim Schmelzen mit Alkali Farbstoff giebt, glaubte man, daß sich hierbei, indem zwei Hydroxylgruppen an Stelle der Sulfoxylgruppen getreten, Alizarin gebildet habe. Erst spätere Beobachtungen lehrten, daß die Anthrachinondisulfosäuren in der Schmelze Trioxyanthrachinone (Gelbstich)

---

[1]) Dieses Werk S. 409. — [2]) Unabhängig hiervon soll auch in den Höchster Farbwerken und von Born bei Gebr. Gessert die Sulfirung des Anthrachinons entdeckt worden sein.

liefern und bereits im Jahre 1871 wußten die Alizarinfabrikanten, daß das Alizarin nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, eine Thatsache, die allerdings erst viel später in die Oeffentlichkeit gelangte [1]).

In dem Maße, als sich diese Verhältnisse abklärten, machte sich das Bedürfniß nach rationellen Sulfirungsmethoden geltend; vor Allem suchte man nach Mitteln, welche ein Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen gestatten. Bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure, selbst von 10 procentigem Oleum, mußte ziemlich hoch, auf ca. 270° C. erhitzt werden; hierbei verlaufen Nebenreactionen, welche die Ausbeute an Sulfosäuren verringern; so wurde beispielsweise die Bildung von nicht unbeträchtlichen Mengen an Phtalsäureanhydrid durch Zersetzung von Anthrachinon beobachtet [2]). Durch Einführung von Schwefelsäure mit hohem Anhydridgehalt war der Weg angebahnt, der zu einem sicher zu handhabenden Sulfirungsproceß führen sollte. Bereits im Jahre 1873 hat J. J. Koch in der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld mit Erfolg in dieser Richtung gearbeitet und sicher ist, daß ungefähr zur gleichen Zeit und unabhängig andernorts die Lösung der schwierigen Aufgabe in gleichem Sinne gesucht und auch gefunden wurde — eine Leistung, die um so höher anzuschlagen ist, als man damals noch nicht, wie später, Oleum von beliebiger Procentigkeit und in der handlichen Verpackung von heute dem Handel entnehmen konnte.

Nicht minder hervorragend sind die Verbesserungen im Schmelzproceß. Sobald festgestellt war, daß beim Verschmelzen der anthrachinonsulfosauren Alkalisalze mit Aetzalkalien auch eine eigentliche Oxydationswirkung zur Geltung kommt, zeigte sich das Bestreben, Apparatur und Arbeitsweise entsprechend umzugestalten. In den kleinen, mit Rührwerk versehenen und im Oelbade erhitzten Kesseln wurde der Luftsauerstoff thunlichst zur Wirkung gebracht; doch blieb die Ausbeute an Farbstoff niedrig, die Qualität, falls nicht besondere Reinigung erfolgte, gering, denn die Bildung von Oxyanthrachinon und selbst Anthrachinon in oft beträchtlichen Mengen war auf diesem Wege nicht zu verhindern.

Bessere Ergebnisse zeigten sich, als an Stelle der bisher gebrauchten Apparate die sog. Backöfen, d. h. flache Schmelzpfannen, benutzt wurden, in denen das zu erhitzende Material der Luft eine möglichst große Oberfläche darbietet.

Einen bleibenden Erfolg hatte die sogenannte Oxydationsschmelze, d. h. das Verschmelzen der anthrachinonsulfosauren Alkalisalze mit Aetzalkalien in Gegenwart von oxydirenden Substanzen unter Druck. Diese höchst wichtige Neuerung, mit welcher sich die Farbstoffdarstellung erst zu einer mit Sicherheit zu leitenden Operation gestaltete, ist wiederum annähernd um die gleiche Zeit und unabhängig von einander durch verschiedene Chemiker ausgearbeitet worden. So führte J. J. Koch in der Alizarinfabrik von Gebr. Gessert im Jahre 1875 die Druckschmelze ein und benutzte als Oxydationsmittel das heute wohl allgemein gebräuchliche chlorsaure Kali, während in der Farbenfabrik von Bindschedler u. Busch schon 1874 der Schmelze Salpeter zugegeben wurde.

---

[1]) Perkin, Berl. Ber. 9, S. 281 (1876). — [2]) Berl. Ber. 7, S. 1106 (1874).

Im Laufe der Zeit ergab sich auch, daß der große Ueberschuß an Aetznatron, welcher anfänglich wohl durchgehends für die Schmelze angewandt wurde, ohne Nachtheil reducirt werden kann, was zu einer nicht zu unterschätzenden Ersparniß führte.

Während in den ersten Jahren in der Regel ein Gemisch von Mono- und Disulfosäuren verschmolzen wurde, gelangte man später dazu, diese Sulfosäuren in Form ihrer Natronsalze zu trennen und jede für sich allein weiter zu verarbeiten. Damit war die Möglichkeit geschaffen, die einzelnen Farbstoffe, Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin, in ziemlicher Reinheit und ohne Benutzung complicirter und verlustbringender Trennungsmethoden als Handelswaare herzustellen.

Eine geregelte Fabrikation setzt, selbst unter Benutzung aller technischen Fortschritte, die Anwendung eines geeigneten Rohmaterials voraus. Anfangs war das Anthracen rar, die Qualität in der Regel schlecht und der Preis verhältnißmäßig hoch. Mit vermehrter Nachfrage wuchs die Production und geeignete Aufarbeitungs- und Reinigungsprocesse lieferten aus den Theerölen ein verbessertes Product. Die ursprünglichen Bestrebungen, möglichst reines Anthracen herzustellen, wurden in der Folge aufgegeben, nachdem sich herausgestellt hatte, daß eine Waare von 45 bis 50 Proc. Anthracengehalt ohne Schwierigkeit zu verarbeiten ist. Nur für die Bereitung von Dichloranthracen bedarf es eines reineren bezw. hochprocentigeren Productes.

Ein großer Fortschritt lag in der Einführung der Sublimation des Anthracens mit Wasserdampf; die dabei erhaltene äußerst fein zertheilte Waare ermöglicht eine unschwer zu regulirende und vollständige Oxydation.

Besondere Sorgfalt erfordert die Behandlung des Rohanthrachinons; denn nur ein Anthrachinon von hohem Reinheitsgrad läßt sich, wie man schon frühzeitig erkannte, vortheilhaft weiter verschaffen. Eine vorzügliche Reinigungsmethode, die so ziemlich in ihrer ursprünglichen Form heute noch allgemein im Betriebe ist und sich ebenso sehr durch Einfachheit wie durchgreifende Wirkung auszeichnet, wurde schon in den ersten Jahren der Alizarinfabrikation in der Gessert'schen Fabrik in Elberfeld eingeführt und besteht bekanntlich in der Behandlung des Rohanthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure bei 110 bis 120°. Indem man dieses Verfahren mit einer nachfolgenden Sublimation combinirte, schuf man eine Arbeitsweise, welche den höchsten Anforderungen an die Vollkommenheit des Endresultates genügen kann.

In der Natur der ersten Entwickelung, welche die neue Industrie nehmen sollte, mußte es liegen, daß man vorerst nur an die Herstellung von Alizarin, des wichtigsten Krappfarbstoffes, dachte. Thatsächlich sprach man anfangs auch nur von künstlichem „Alizarin“ und hielt die ersten Erzeugnisse des Großbetriebes für solches, während sie in Wahrheit wohl durchgehends Gemische darstellten. Bald nahm man gewahr, daß Producte von verschiedenem Verhalten zur gebeizten Faser entstehen können; man sprach von „Alizarin mit Gelbstich“ und „Alizarin mit Blaustich“ und brachte die Waare unter diesen Bezeichnungen in den Handel, ohne sich über die wahren Ursachen ihres Entstehens Rechenschaft geben zu können. Erst mit der Entwickelung der Sul-

firungs- und Schmelzprocesse und in Verbindung mit den Ergebnissen der parallel laufenden wissenschaftlichen Untersuchungen kam allmählich volle Klarheit in die Verhältnisse.

Die Technik machte sich alle diese Errungenschaften zu Nutzen und als Folge hiervon sehen wir die älteren Handelssorten durch reinere ersetzt, ja zum Theil durch solche, welche die einzelnen Farbstoffe in beinahe chemisch reinem Zustande enthalten.

Mit diesen Erzeugnissen, bestehend aus Alizarin und den beiden Trioxyanthrachinonen: Anthrapurpurin und Flavopurpurin, waren bei deren Anwendung in der Textilindustrie Effecte von einer Manigfaltigkeit zu erzeugen, wie sie ehedem mit Krapp und Krappräparaten bei Weitem nicht erreicht werden konnten.

Nicht lange sollte es dauern, bis es gelang, auch das Purpurin synthetisch darzustellen. Durch Oxydation von Alizarin mit Arsensäure erhielt de Lalande[1]) 1874 das „künstliche Purpurin".

Nun sehen wir in rascher Reihenfolge einige neue Producte auftauchen, welche durch ihre werthvollen Eigenschaften die Grenzen des bisher errungenen Gebietes erweitern sollten. Die Beobachtung Strobel's, daß mit Thonerde gebeizter und mit Alizarin gefärbter Baumwollstoff durch nitrose Dämpfe gelbroth wird, veranlaßte die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) zur Fabrikation von Alizarinorange, eines Körpers, der als Farbstoff, in weit höherem Maße aber als Ausgangsproduct für andere Alizarinderivate von Bedeutung geworden ist. M. Prud'homme[3]) erhielt beim Erhitzen dieses Farbstoffs mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Körper, der bald darauf durch die oben genannte Fabrik im Großen hergestellt und als Alizarinblau[4]) in den Handel gebracht wurde. Größeren Umfang erlangte dessen Anwendung erst, nachdem es gelungen war, ihn in eine lösliche Bisulfitverbindung umzuwandeln[5]) und die guten Eigenschaften des Chromlackes erkannt wurden.

Nach mehrjähriger Pause brachte die gleiche Firma unter den Namen Alizarinmarron (1885) und Anthracenbraun (1886) Producte auf den Markt, die sich speciell für die Zwecke der Wollfärberei eignen. Ersteres besteht im Wesentlichen aus einem Amidoalizarin, das letztere ist das von Seuberlich schon 1877 dargestellte Anthragallol, ein Trioxyanthrachinon, dessen werthvolle Färbeeigenschaften jedoch erst von R. Bohn erkannt wurden.

Wiederum vergehen einige Jahre der Ruhe; da entdeckte R. Bohn[6]) die nach ihm benannte Reaction, die auf dem ganzen Gebiete die regste Thätigkeit entfachte und von ungeahnter Fruchtbarkeit werden sollte. Der Genannte verwandelte das Alizarinblau durch Erhitzen mit concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure in verschiedene neue Körper, unter denen sich einige in Form ihrer Natriumbisulfitverbindungen — Alizaringrün S und Alizarinindigblau S — als brauchbare Farbstoffe erwiesen.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2841, 1874. — [2]) Engl. Pat. (H. Caro) Nr. 1229, 1876. — [3]) Bull. soc. Ind. Mulhouse 1877. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, H. Brunck, Berl. Ber. 11, 522 (1878). — [5]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 17695 (1881). — [6]) D. R.-P. Nr. 46654 und Nr. 47252.

R. E. Schmidt[1]) fand, daß Alizarin bei analoger Behandlung ebenfalls in einen neuen Farbstoff, Alizarinbordeaux, übergeht, eine Beobachtung, die zur Verallgemeinerung der Reaction führte und in die Fabrikation der Anthracenfarbstoffe einen unerwarteten Aufschwung brachte.

Weiteres Studium, an dem sich außer R. Bohn und R. E. Schmidt in hervorragendem Maße Graebe[2]) und Gattermann[3]) betheiligten, klärte die nicht ganz einfachen Vorgänge auf und eröffnete Ausblicke auf neue Ernte.

Als besonderes Interesse beanspruchende, hierher gehörige Erzeugnisse sind hervorzuheben die unter der Bezeichnung „Alizarincyanine" bekannt gewordenen Producte.

Außer dem Dioxyanthrachinonchinolin und den Oxyanthrachinonen lassen sich obiger Reaction auch andere Derivate erfolgreich unterwerfen; so stellte R. Bohn[4]) aus dem Di-o-Nitroanthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure das werthvolle Anthracenblau dar.

Vom α-Nitroalizarin, dessen technische Gewinnung mittlerweile möglich geworden[5]), leiten sich verschiedene Farbstoffe ab. Reductionsproducte liegen im Alizarincardinal und Alizaringranat vor; Alizaringrün der Höchster Farbwerke ist das Analogon des Alizarinblaus.

Durch Anwendung der α- und β-Nitroverbindungen von Anthra- und Flavopurpurin[6]) an Stelle der entsprechenden Alizarinderivate wurden verschiedenartige neue Erzeugnisse gewonnen.

Das künstliche Alizarin fand anfänglich hauptsächlich Eingang in der Rothfärberei und Druckerei; die Blaustichmarken dienten auch für Erzeugung von Violett- und Lilafarben; in der Türkischrothfärberei verschaffte es sich ebenfalls bald Geltung, doch begegnete es dort mancherorts großen Vorurtheilen, obschon seine Anwendung eine bedeutende Vereinfachung der alten, langwierigen und kostspieligen Färbe- und Schönungsproceduren ermöglichte. Mancher Färber hielt, zu seinem eigenen Schaden, nur allzu lange an der Ansicht fest, ein Türkischroth von den bekannten guten Eigenschaften könne nur mit Krapp hergestellt werden. Trotzdem dauerte es nicht allzu lange, bis das künstliche Alizarin überall als Sieger hervorging.

Weitaus hartnäckiger gestaltete sich der Widerstand auf dem Gebiete der Wollfärberei. Bekanntlich wurden zur Hebung der Krappindustrie in Frankreich auf Verordnung von Napoleon I. seit Anfang dieses Jahrhunderts die rothen Militärhosentuche mit Krapp gefärbt. Versuche, den letzteren auch für diese Zwecke durch das künstliche Alizarin zu ersetzen, scheiterten anfänglich an mancherlei — technischen und anderen — Schwierigkeiten. Das Verdienst, diese gehoben zu haben, gebührt vor Allem den unausgesetzten Bemühungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, namentlich eines der Directoren derselben, Dr. H. Brunck, der die Wichtigkeit der Verwendung der Alizarinfarbstoffe auf Wolle in ihrer ganzen Tragweite erkannt und die Einführung dieser

---

[1]) Chem.-Ztg. 1891, S. 150. — [2]) Ann. 276, 21. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 43, 237; 44, 103. — [4]) D. R.-P. Nr. 67102. — [5]) D. R.-P. Nr. 66811; Nr. 74598. — [6]) D. R.-P. Nr. 70665; Nr. 54624.

Methode in die Technik mit aller Energie bewirkt und gefördert hat [1]). Ganz allmälig gelang es, ein bescheiden umgrenztes Gebiet zu erobern; dieses vergrößerte sich in dem Maße, als neue, für diese Zwecke sich eignende Farbstoffe aufgefunden und passende Beiz- und Färbemethoden geschaffen werden konnten. Eine wesentliche Förderung erhielten diese Bestrebungen durch die von R. Bohn und R. E. Schmidt dargestellten Producte (s. oben), welche als ausgezeichnete Wollfarbstoffe zum Theil von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, zum anderen Theil von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. fabricirt werden.

Auch die Sulfosäuren des Alizarins [2]), die sich anfänglich keine nennenswerthe Beachtung zu verschaffen vermochten, tauchen wieder in verschiedenen Handelsmarken auf und helfen die Zahl der für die Wollfärberei brauchbaren Farbstoffe vermehren. Diese Sulfosäuren, sowie diejenigen verschiedener Alizarinderivate scheinen neuerdings zur Erzeugung licht- und walkechter Färbungen nach einem von den Farbwerken Höchst empfohlenen Verfahren [3]) erhöhte Bedeutung zu erlangen.

Die Beseitigung der Schwierigkeiten, welche sich der Einführung der Alizarinfarbstoffe in das conservative Gebiet des Woll- und Tuchfärbers entgegenstellten, wurde nicht unwesentlich durch den Umstand begünstigt, daß es im Laufe der Zeit gelang, dem Alizarin und seinen Abkömmlingen eine Anzahl Begleiter beizugesellen, welche sich analog wie diese anwenden lassen. An solchen sind zu nennen: Galleïn, Coruleïn, Galloflavin, Carbazolgelb u. a. m., besonders aber das Naphtazarin, das mit Chrombeizen schwarze Färbungen erzeugt. Der unter dem Namen Alizarinschwarz von der Badischen Anilin- und Sodafabrik fabricirte Farbstoff scheint als Concurrent des Blauholzes sich mehr und mehr an Terrain zu erobern.

So hat sich also auch hier, in der Wollfärberei, ein Umschwung vollzogen, der auf die Entwickelung der Alizarinfarbenfabrikation von eminent fördernder Wirkung war und für dieselbe, wenigstens in nächster Zukunft, noch weiter fruchtbringend wirken wird.

Anthracen.

Rohanthracen. Das Rohanthracen stellt eine bräunlichgrüne, pulverige oder klumpige Masse dar, in der noch zahlreiche, aus den Theerölen stammende Unreinigkeiten enthalten sind. Als Begleiter des Anthracens sind aufgefunden worden [4]): Paraffin, Acenaphten, Fluoren, Phenanthren, Synanthren (?), Fluoranthen, Pyren, Pseudophenanthren (?), Methylanthracen, Chrysen, Carbazol, Akridin u. a. m.

Reinigung des Rohanthracens. Der zunehmende Verbrauch an Anthracen und die Nachfrage nach gut zu verarbeitenden Handelssorten machen

---

[1]) Dr. O. N. Witt, Die Alizarinfarbstoffe in ihrer Bedeutung für die Wollfärberei 1892; H. Caro: Ueber die Entwickelung der Theerfarben-Industrie, Berl. Ber. 25, 1047 (1892). — [2]) D. R.-P. Nr. 3565; Przibram u. Co. — [3]) D. R.-P. Nr. 70861 und Nr. 86811. — [4]) Zeidler, Ann. 191, 285.

es erklärlich, daß stets noch neue, zum Theil originelle Vorschläge für die Reinigung des Rohanthracens auftauchen.

Remy und Erhart[1]) empfehlen zur Gewinnung von hochprocentigem Anthracen die Behandlung des Rohanthracens mit festen oder flüssigen Fetten (Oelen), welche die das Anthracen begleitenden Körper lösen. Durch Filtriren, Centrifugiren oder Pressen wird die Flüssigkeit möglichst getrennt und die letzte Spur anhängenden Fettes durch Behandeln mit Alkalien (Verseifung) oder durch Extraction mit Petroleum entfernt.

Für die Reinigung ganz schlechter Anthracensorten ist 1884 in der Fabrik von Bindschedler, Busch u. Co. vorübergehend ein Verfahren benutzt worden, welches auf der Anwendung heißer alkalischer Harzseifelösung beruht; letztere besitzt ein gutes Lösungsvermögen für die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe, während Anthracen davon nur in geringen Mengen aufgenommen wird; doch ist nur ein befriedigendes Resultat zu erzielen, wenn die Trennung (Filtration oder Ausschwingen) bei Siedehitze vollzogen wird, weil beim Abkühlen die Unreinigkeiten sich theilweise wieder ausscheiden. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig.

Ein sehr hochprocentiges und von Carbazol freies Anthracen soll gewonnen werden durch Behandeln des Rohanthracens mit der anderthalb- bis zweifachen Menge Theerbasen (Pyridinbasen) in der Wärme[2]).

Anstatt in Rührapparaten u. s. w. zu arbeiten, will J. Bueb[3]) das Anthracen in breiigem Zustande in der Centrifuge mit zerstäubter Reinigungsflüssigkeit behandeln.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) haben in der flüssigen schwefligen Säure ein Mittel gefunden, welches das Anthracen nur in geringen Mengen, dessen Begleiter dagegen zum größten Theil leicht auflöst und sich deshalb zur Reinigung gut eignen soll.

Neuerdings werden von derselben Firma zu gleichem Zwecke technisches Aceton bezw. Acetonöle[5]) vorgeschlagen.

Reines Anthracen schmilzt nach neueren Untersuchungen bei 216,55° C.[6]) und siedet bei 351° C.[7]).

Anthracensulfosäuren.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten des Anthracens zu Schwefelsäure haben in der letzten Zeit eine interessante Erweiterung erhalten. Alle früheren Versuche, durch Sulfirung des Anthracens direct zu Anthracenmonosulfosäure zu gelangen, sind erfolglos geblieben. Die Angaben von

---

[1]) D. R.-P. Nr. 38417 vom 19. Jan. 1886 (erloschen im Mai 1888); Engl. Pat. Nr. 10695, 1886. — [2]) Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg, D. R.-P. Nr. 42053 vom 15. April 1887; Engl. Pat. Nr. 5785, 1887. — [3]) Pat.-Anmeld. vom 12. Aug. 1892 (versagt). — [4]) D. R.-P. Nr. 68474 vom 20. März 1892; Engl. Pat. Nr. 5539, 1892; Franz. Pat. Nr. 220621. — [5]) D. R.-P. Nr. 78861 vom 15. April 1894. — [6]) A. Reissert, Berl. Ber. 23, 2248 (1890). — [7]) R. Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 264, 193.

Linke[1]), welcher zwei Monosulfosäuren erhalten haben wollte, konnten von Liebermann und Boeck[2]) nicht bestätigt werden; sie erhielten stets Anthracendisulfosäuren. Graebe und Liebermann[3]) berichten über eine Monosulfosäure, die sie in Form des Bleisalzes in ganz geringer Menge isolirten, doch verzichtete bei späterer Gelegenheit Liebermann[4]) auf die directe Sulfirung und ging mit Erfolg zur indirecten Methode, Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure, über.

Der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis[5]) ist es gelungen, durch Behandeln von Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 110 und 150° C. neben Disulfosäuren (α, β und γ) und unangegriffenem Anthracen in guter Ausbeute Anthracenmonosulfosäure darzustellen.

Nach der Patentschrift werden in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven 100 kg Anthracen von 75 bis 80 Proc. Reingehalt einige Stunden mit 200 kg Schwefelsäure von 53° B. auf 120 bis 135° C. erhitzt, bis eine Probe das fast vollständige Verschwinden des Anthracens anzeigt. Das Reactionsproduct wird in 1000 Liter Wasser eingetragen, mit Soda neutralisirt und der Krystallisation überlassen. Das Natriumsalz der Monosulfosäure, das in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, krystallisirt als grünlich schillernde Masse aus. Das durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigte Salz ist identisch mit demjenigen, welches nach Liebermann aus Anthrachinonmonosulfosäure gewonnen wird. Die freie Sulfosäure bildet schwach röthlichweiße Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in warmem Eisessig gut, in Benzol, Aether, Aceton und Chloroform kaum oder gar nicht löslich sind. Durch Oxydation geht sie in Anthrachinonmonosulfosäure über, die beim Verschmelzen mit kaustischem Natron ein sehr reines Alizarin liefert.

Derivate dieser Anthracenmonosulfosäure beschreibt W. Heffter[6]).

Auch durch Erhitzen von Anthracen in fein zertheiltem Zustande mit Alkalibisulfiten[7]) auf 140 bis 150° entsteht ein Gemenge von Sulfosäuren, aus welchem die Monosulfosäure, wie oben angegeben, zu isoliren ist.

Anthracendisulfosäuren bilden sich als Hauptproduct, wenn 1 Theil gereinigtes Anthracen mit 4 bis 5 Theilen Schwefelsäure von 53 bis 58° B. auf 140 bis 145° C. erhitzt wird[8]).

Aus dem Sulfirungsgemisch kann diejenige Disulfosäure, welche bei der Oxydation Anthrachinon-β-disulfosäure liefert, auf folgende Weise getrennt werden[9]). Die Anthracenmonosulfosäure wird durch Kochsalz aus dem Sulfirungsgemisch abgeschieden, aus den Mutterlaugen durch Erhitzen mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 2, 11, 222. — [2]) Berl. Ber. 11, 1613. — [3]) Berl. Ber. 1, 187. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 212, 43 u. 44 (1881). — [5]) D. R.-P. Nr. 72226 vom 31. Jan. 1893; Franz. Pat. Nr. 227296; Engl. Pat. Nr. 1280, 1893. — [6]) Berl. Ber. 28, S. 2258 (1895). — [7]) Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, D. R.-P. Nr. 77311 vom 24. November 1893. — [8]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 76280 vom 24. November 1893. — [9]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 73961 vom 4. Juli 1893; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 72226.

Salzsäure unter Druck (wobei die einen Disulfosäuren in Anthracenmonosulfosäure oder Anthracen zurückverwandelt werden) oder durch Eindampfen ein Gemenge zweier Anthracendisulfosäuren dargestellt und dieses endlich nach Ueberführung in die Baryumsalze durch Behandlung mit heißem Wasser getrennt. Man gewinnt so vorwiegend die neue Säure, welche bei der Oxydation in Anthrachinon-β-disulfosäure übergeht, während die Anthracen-γ-disulfosäure, die zum Flavopurpurin führt, nur in sehr geringer Menge erhalten wird.

Technische Bedeutung scheint die neue Methode bis jetzt nicht erlangt zu haben.

Anthrachinon.

Durch Behandeln von Anthracen mit oxydirenden Substanzen, wie Salpetersäure, Chromsäure in essigsaurer Lösung u. s. w., bildet sich Anthrachinon. Von den zahlreichen Vorschlägen für die Ausführung dieses Oxydationsprocesses im Großbetriebe hat sich ausschließlich die Anwendung einer wässerigen Lösung von Kalium- bezw. Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bewährt. Das Arbeiten in einer verhältnißmäßig einfachen Apparatur, vollständige Oxydation, leichte Ueberwachung, die Möglichkeit, den größten Theil des angewendeten Bichromates wieder nutzbar zu machen u. s. f., sind Vorzüge, welche dieses Verfahren vor anderen auszeichnen.

Von Belang ist die Beschaffenheit des Rohmaterials. Anthracensorten von 40 Proc. oder noch geringerem Reingehalt lassen sich nur schwer und mit Verlust verarbeiten; am besten eignet sich Handelswaare von 45 bis 55 Proc. Anthracengehalt. Doch ist die Procentigkeit nicht allein maßgebend; die Natur der das Anthracen begleitenden Substanzen hat einen großen Einfluß auf den Gang der Oxydation und die Reinigungsarbeit. Der Praktiker hält sich deshalb sehr an die Provenienz der Waare, denn er weiß, daß Erzeugnisse verschiedener Herkunft, möglicherweise gleich reich an Anthracen, doch ganz abweichendes Verhalten zeigen können.

Die Untersuchung der Handelsanthracene, soll sie zuverlässige Anhaltspunkte geben, hat diesen Factoren Rechnung zu tragen.

Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens wird die Luck'sche Methode benutzt [1]), welche allgemein von Producenten und Consumenten anerkannt ist. Handelt es sich um Waare einer neuen Bezugsquelle oder von unbekannter Herkunft, so wird es sich in der Regel empfehlen, mit einer kleinen Partie einen Oxydations- und Reinigungsversuch vorzunehmen, welcher der gewöhnlichen Arbeitsweise möglichst angepaßt ist. Das Rohanthrachinon soll hierbei als ein zartes, braungelbes oder braunes Pulver erhalten werden und nicht etwa in Form von klebrigen oder schmierigen Klumpen, die leicht zusammenballen und die folgenden Manipulationen des Filtrirens, Waschens, Pressens und Trocknens ꝛc. erschweren.

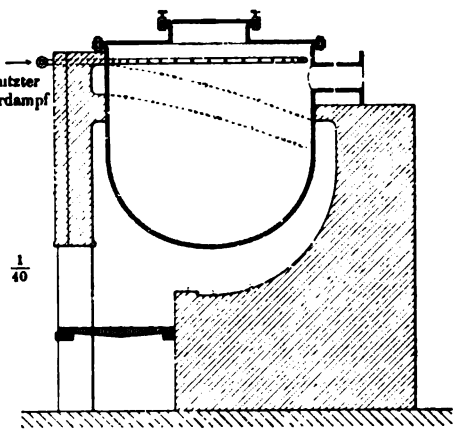
Vor der Oxydation muß das Anthracen in einen Zustand feinster Vertheilung gebracht werden, was durch Mahlen und Sieben, besser jedoch durch die jetzt allgemein gebräuchliche Sublimation mit Wasserdampf zu erreichen ist.

---

[1]) Berl. Ber. 6, 1347 (1873).

Zu diesem Zwecke können Apparate verschiedenster Form und Anordnung dienen. Ganz gut eignen sich hierfür die flachen, schmiedeisernen Kasten, wie sie mancherorts zum Sublimiren des Diphenylamins in Anwendung sind. Noch besser bewähren sich gußeiserne Kessel von nebenstehender Form (Fig. 88), die je mehrere Hundert Kilogramm Anthracen fassen. Diese Kessel sind sorgfältig bis unterhalb der oberen Flansche einzumauern, um Condensationen im Inneren möglichst zu verhindern, weil anderenfalls der seitliche Abzugsstutzen leicht verstopft und dadurch der Betrieb gestört werden kann. Das Heizen geschieht direct mit Steinkohle oder Torf. Der seitliche Abzugsstutzen steht mit der Condensationseinrichtung in Verbindung, welche genau gleich beschaffen ist, wie diejenigen für die Anthrachinonsublimation (s. unten).

Fig. 88.

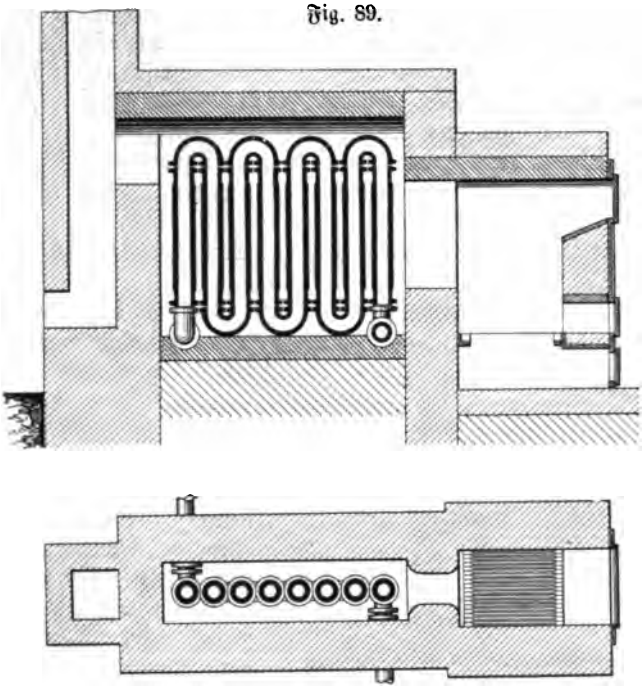


In unmittelbarer Nähe der Sublimirapparate befinden sich die Ueberhitzer, in welchen der zur Sublimation verwendete Wasserdampf zweckmäßig auf etwas über 200° erhitzt wird. Vorrichtungen dieser Art giebt es zur Auswahl, doch sind nicht alle Constructionen von gleicher Solidität. Als Beispiel eines dauerhaften Schlangenüberhitzers sei derjenige von Krigar und Ihssen erwähnt (Fig. 89); dieser besteht aus mehreren concentrischen Doppelrohren (das eine aus Guß- das andere aus Schmiedeisen), die mit Bogenstücken verbunden sind. Diese Schlangen sind in horizontaler oder verticaler Lage über dem Roste bezw. über einem den Rost überspannenden und durchbrochenen Gewölbe einzumauern und zwar zweckmäßig derart, daß die Verbindungsstücke (Bogen) vor directer Berührung mit der Flamme geschützt bleiben. Ein solcher Ueberhitzer genügt für die Speisung von zwei bis drei Sublimirkesseln. Beim einen Ende der Schlange tritt der Dampf ein, das andere ist durch ein möglichst kurzes Rohrstück mit dem Sublimirkessel verbunden.

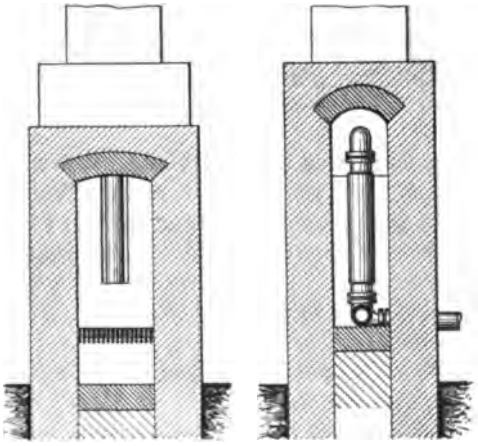
Das Anthracen wird durch das Mannloch in Partien von 200 bis 350 kg in die Kessel eingefüllt und, nachdem der Mannlochdeckel dicht aufgesetzt, das Heizen begonnen. (Das Arbeiten mit Rohanthracen erfordert Reinlichkeit und etwelche Vorsicht, denn es greift die Athmungsorgane an und hat auf Augen und Haut eine stark reizende Wirkung. Es rührt dies von einem Gehalt an Akridin her. Akridin und seine Salze bringen schon in verdünnten Lösungen heftiges Brennen auf der Haut hervor; der Staub erregt starkes Niesen. Das „Jucken“ und „Beißen“ hält oft längere Zeit an.) Hat die Temperatur im

Inneren 230 bis 240° erreicht, so läßt man durch Oeffnen des im Verbindungsstück angebrachten Hahnes überhitzten Wasserdampf in solcher Menge

Fig. 89.



eintreten, daß gleichmäßige Sublimation stattfindet. Die Dämpfe entweichen durch den Abzugsstutzen und treffen im Condensationsapparate mit einem feinen Wasserregen zusammen. Die Condensationsproducte sammeln sich in einem großen geschlossenen Holzkasten, in welchem sich ein mit Tuch überspannter Siebboden befindet. Der größte Theil des Wassers fließt durch das Filter unter den Siebboden



und von hier durch einige in der Wand befindliche Oeffnungen aus dem Kasten heraus, während das äußerst fein zertheilte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt. Es stellt eine gelbliche, schwammige Masse dar, die mit Wasser vollgesogen

ist und in diesem Zustande direct weiter verarbeitet wird. Eine Operation dauert 6 bis 8 Stunden.

Zur Oxydation benutzt man am besten große ausgebleite Holzstanden von 6000 bis 9000 Liter Inhalt, welche mit Deckel und eisernem, verbleitem Rührwerk versehen sind (Fig. 90). Im Boden befindet sich eine mit Blei ausgeschlagene, mit einem Strümpfel aus Hartblei verschließbare Oeffnung, die ein rasches Entleeren ermöglicht. Das einer Kesselcharge entsprechende Sublimat wird in der Regel sammthaft in einen Oxydationsbottich gebracht.

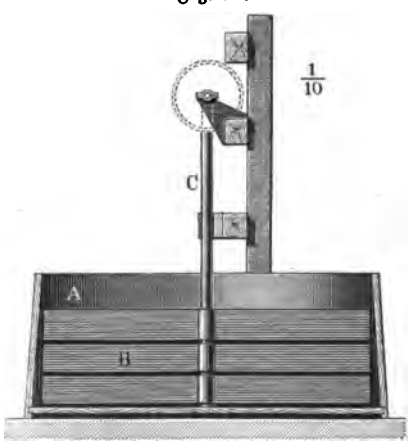
Die Bildung des Anthrachinons erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + 3O = H_2O + C_{14}H_8O_2$$

Auf 1 Mol. Anthracen ist somit theoretisch 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ bezw. $Na_2Cr_2O_7$ erforderlich.

Die Menge des Oxydationsmittels hängt jedoch nicht nur vom Gehalt des Rohmaterials an Anthracen ab, sondern wird mit beeinflußt durch die Natur der in demselben vorhandenen fremden Körper. Während man früher glaubte, bis zu $1^1/_2$ und noch mehr Theilen $K_2Cr_2O_7$ anwenden zu müssen, zeigte die Erfahrung, daß mit kleineren Mengen auszukommen ist. Es fällt hierbei in Betracht, daß das Anthracen durch oxydirende Substanzen leichter angegriffen wird, als andere, im Rohanthracen enthaltene Körper. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, wie oben angedeutet, durch Vornahme von Versuchen die günstigsten Verhältnisse festzustellen.

Fig. 90.



Für 100 Theile eines 45 procentigen Anthracens wird in der Regel die Anwendung von 92 bis 95 Theilen Kaliumbichromat (bezw. die entsprechende Menge Natriumbichromat) und 140 bis 145 Theilen Schwefelsäure von 66° B. sich als zweckmäßig erweisen.

Auch die Concentration der Bichromatlösung ist nicht ohne Wichtigkeit; allzu concentrirte Lösungen, wie sie früher benutzt wurden, liefern oft ein schmieriges, leicht zusammenballendes Rohanthrachinon, während in Gegenwart von viel Wasser eher ein pulveriges Product erhalten wird.

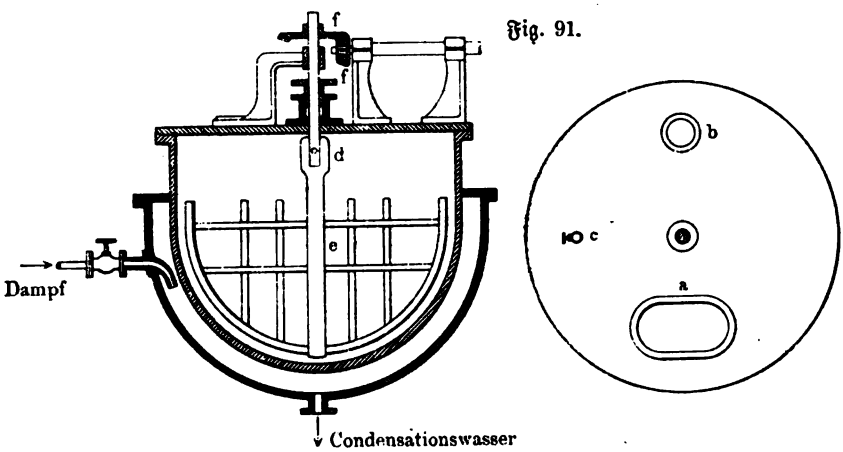
Zur Ausführung der Oxydation wird zweckmäßig etwas Wasser und die berechnete Menge Bichromat in den Bottich eingetragen und darauf durch ein bis beinahe auf den Boden reichendes, unten offenes Bleirohr Dampf eingeleitet, bis das Bichromat völlig gelöst ist. Alsdann bringt man den Rührer in Bewegung, giebt nunmehr das Anthracen und so viel Wasser hinzu, bis der Bottich ungefähr zur Hälfte gefüllt ist, erhitzt zum Kochen und läßt nun aus einer höher gestellten, ausgebleiten Holzstande die mit dem gleichen Volumen Wasser

verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl langsam unter fortwährendem Rühren und Kochen der Flüssigkeit zufließen. Dies dauert 8 bis 12 Stunden. Es wird hierauf noch 1 bis 2 Stunden weiter gekocht, bis alles Bichromat verschwunden ist. Nunmehr wird der Dampf abgestellt und der Standeninhalt durch den im Boden befindlichen Bleistutzen auf große tragbare Filterkasten oder Filterkarren ausfließen gelassen. Die chromhaltige Flüssigkeit wird gesammelt und auf Chromalaun oder Bichromat verarbeitet.

Das Rohanthrachinon wäscht man auf dem Filter gut aus, packt es in Preßtücher und preßt in Schrauben- oder hydraulischen Pressen die Flüssigkeit möglichst gut aus.

Die harten Preßkuchen werden in einem Desintegrator zerkleinert und gelangen nun in Form eines gröblichen Pulvers in Trockenkammern oder auf Trockenpfannen, die zweckmäßig mit einem Rührwerk versehen und durch Dampf zu heizen sind. Dabei kommt es nicht selten vor, namentlich wenn

Fig. 91.



eine geringere Anthracensorte verarbeitet oder zu wenig Wasser angewendet wird, daß die austrocknende Masse zu kleineren oder größeren Knollen zusammenbackt. Es empfiehlt sich deshalb vor der Reinigung eine nochmalige Bearbeitung im Desintegrator. Das Rohanthrachinon wird so als bräunliches Pulver erhalten, welches beträchtliche Mengen Unreinigkeiten: unveränderte Kohlenwasserstoffe, theils deren Oxydationsproducte ꝛc., nebst Chromverbindungen enthält.

Die anfänglichen Versuche, das Rohanthrachinon durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin, durch Sublimation oder Destillation zu reinigen, führten zu unbefriedigenden Resultaten und kamen ganz außer Betracht, als man die Schwefelsäurebehandlung kennen lernte. Letztere beruht auf der Beständigkeit des Anthrachinons gegen concentrirte, selbst heiße Schwefelsäure. Anthrachinon wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé. auf 100 bis 130° C. nicht angegriffen, während die dasselbe begleitenden Unreinigkeiten zum Theil verkohlt, zum größeren Theil in lösliche Verbindungen, Sulfosäuren,

Sulfate ꝛc. übergeführt werden. Kommt nun das Reactionsproduct mit Wasser zusammen, so geht der größte Theil der fremden Substanzen in Lösung, während sich das Anthrachinon ausscheidet und durch Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkali gereinigt werden kann. Die Behandlung mit Wasser ist so vorzunehmen, daß das Anthrachinon krystallinisch und nicht etwa schleimig ausgeschieden wird.

Das Erhitzen mit Schwefelsäure geschieht im sogenannten „Schwarzkessel" oder „Wichsekessel", d. h. in gußeisernen Kesseln mit Deckel und Rührwerk, welche durch directes Feuer (Steinkohlen oder Gas), oder im Oel- oder Dampfbade erwärmt werden können. Die Beschaffenheit eines solchen Kessels zeigt z. B. Fig. 91 (a. v. S.).

Ein gußeiserner Doppelkessel mit dicht aufgesetztem Deckel kann durch Einleiten von Dampf in den Zwischenraum erwärmt werden. Der Deckel enthält ein Mannloch *a*, einen Stutzen *b*, der, je nach Bedürfniß, mit einem Abzug, oder durch ein Steigrohr mit einer nach den Fällstanden führenden Leitung verbunden werden kann, und einen kleinen Hahn *c*. Durch die in der Mitte des Deckels sitzende Stopfbüchse führt eine Welle *d*, an welcher der gitterartig durchbrochene Gußrührer *e* befestigt ist. Die Welle wird durch das conische Zahnräderpaar *ff* in Bewegung gesetzt.

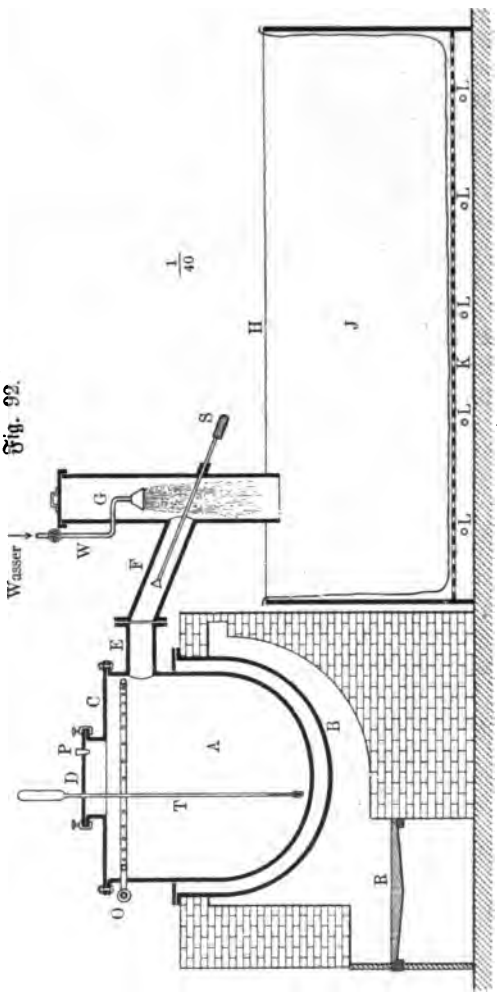
In einem solchen Apparate können 150 bis 250 kg Rohanthrachinon auf einmal verarbeitet werden. Zu Beginn der Operation füllt man in jeden Kessel ungefähr das zweiundeinhalbfache Gewicht Schwefelsäure von 66° Bé. (auf Rohanthrachinon bezogen) ein, erwärmt durch Einleiten von Dampf in den Zwischenraum auf 100 bis 110° und trägt im Verlaufe von einigen Stunden unter beständigem Rühren das Rohanthrachinon schaufelweise durch das Mannloch *a* ein. Nachdem alles eingefüllt, wird das Erwärmen und Rühren noch einige Stunden fortgesetzt. Während der ganzen Zeit steht der Stutzen *b* mit einem guten Abzug in Verbindung, um die SO_2-haltigen Dämpfe wegzuführen. Jetzt wird der Rührer abgestellt, in den Stutzen *b* ein bis an die tiefste Stelle des Kessels reichendes Steigrohr eingesetzt und letzteres mit der Entleerungsleitung verbunden. Durch den Hahn *c* läßt man comprimirte Luft in den Kessel eintreten und drückt den Inhalt in flache Bleiwannen oder in große, etwa 4000 Liter haltige, ausgebleite Holzstanden; die Dimensionen dieser Gefäße werden zweckmäßig so gewählt, daß die schwarze Reactionsmasse darin eine nicht allzu hohe Schicht einnimmt. Man sorgt nun für Zutritt von feuchter Luft oder setzt die Masse der Einwirkung von Wasserdampf aus. Sehr gut bewährt sich das Einblasen von feuchter Luft. Zu dem Ende wird auf den Boden der Standen ein durchlochtes Bleirohr in mehrfachen Windungen hingelegt, durch welches während längerer Zeit comprimirte Luft getrieben wird.

Darauf verdünnt man unter Umrühren (mit Holzkruken) und Kochen mit etwa der acht- bis zehnfachen Menge Wasser und drückt noch warm aus verbleiten Eisenmontejus durch Holzfilterpressen. Die Preßkuchen werden in der Filterpresse selbst mit Wasser möglichst gut ausgewaschen. Hat sich das Anthrachinon, was bei normaler Arbeit der Fall sein soll, krystallinisch abgeschieden, so verläuft diese Procedur leicht und rasch. Die aus den Filter-

pressen austretende saure Brühe, welche anfangs dunkel gefärbt ist, wird wegfließen gelassen.

Die Preßkuchen werden nun noch mit heißem, alkalischem Wasser behandelt. In einem liegenden schmiedeisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel von mehreren Tausend Litern Inhalt, der als Kochkessel und gleichzeitig als Montejus benutzt werden kann, wird Wasser, in welchem etwas Soda gelöst ist, zum Kochen gebracht. Man trägt das Preßgut ein, läßt den Rührer gut arbeiten und drückt, nachdem alles gleichmäßig vertheilt, den Inhalt durch eiserne Filterpressen. Selbst wenn beim Waschen des sauren Anthrachinons das Waschwasser schließlich farblos war, treten hier wieder gefärbte Brühen auf. Es rührt dieses her von Säuren, die in Wasser unlöslich sind, deren Natriumsalze sich aber in Wasser lösen. Gleichzeitig werden die letzten Spuren von Schwefelsäure entfernt.

Fig. 92.



Das in den Filterpressenkammern sich ansammelnde Product wird jetzt in eisernen, mit Dampf heizbaren Pfannen getrocknet und dadurch als ein graues oder grünlichgraues, krystallinisches Pulver von etwa 93 Proc. Reingehalt gewonnen.

Zur weiteren Reinigung unterwirft man dasselbe der Sublimation mit überhitztem Wasserdampf und verwendet hierzu eine ähnliche Einrichtung wie für die entsprechende Behandlung des Rohanthracens. Nur empfiehlt es sich hier, den Sublimirkessel nicht direct zu erhitzen, sondern in ein Metallbad

einzusetzen. Ein gut functionirender Apparat wird durch Fig. 92 (a. v. S.) veranschaulicht. Der gußeiserne doppelte Flanschenkessel *A* sitzt mit seiner breiteren Flansche auf dem Rande des Gußkessels *B*, welcher als Metallbad dient und der über dem Rost *R* eingemauert ist. Nach oben ist *A* durch den Deckel *C* abgeschlossen. In diesem befindet sich das Mannloch *D*, eine Oeffnung zum Einsetzen des Thermometers *T* und eine zweite für einen Sicherheitspfropfen *P*. Der seitlich angebrachte Stutzen *E* ist mit dem knieförmig gebogenen, kupfernen Condensationsrohr *F* verbunden, in dessen verticalen Schenkel das Wasserrohr *W* mit der Brause *G* eingesetzt ist. Der untere Theil dieses Kupferrohres mündet unter dem Deckel *H* in die Holzstande *J*, welche im tieferen Theile einen mit Filtertuch belegten Siebboden *K* enthält.

In einen solchen Apparat können einige Hundert Kilogramm Waare in einer Operation bearbeitet werden.

Nachdem das Anthrachinon eingefüllt, wird das Metallbad erhitzt, bis die Temperatur im Inneren des Kessels *A* auf etwa 320° steigt; darauf leitet man durch das perforirte Eisenrohr *o* Wasserdampf von etwa 240 bis 260° ein. Die abziehenden Dämpfe treffen im Condensationsrohre *F* mit einem feinen aber kräftigen Wasserregen zusammen und werden verdichtet. Das Wasser fließt durch das Filter unter den Siebboden, tritt durch die Löcher *L* aus der Stande aus und gelangt in den Abzugscanal. Sollte sich das Abzugsrohr verstopfen und dadurch Ueberdruck im Kessel entstehen, so wird der nicht allzu fest eingesetzte Sicherheitspfropfen in die Höhe geschleudert. Die durch eine Stopfbüchse (es genügt auch ein Kork) ins Innere reichende Stange *S* dient zum Durchbrechen allfällig angesetzter Krusten.

Das auf dem Filter sich ansammelnde Sublimat besteht aus höchst fein zertheiltem Anthrachinon, welches viel Wasser enthält. Zur Entfernung desselben bringt man den Kasteninhalt nach beendigter Operation auf ein großes Vacuumfilter (Nutsche) und saugt den größten Theil des Wassers weg. Hierauf wird das Anthrachinon in Trockenpfannen scharf getrocknet.

Das so gewonnene Anthrachinon stellt ein gelbliches Pulver dar von mindestens 97,5 bis 98 Proc. Reingehalt.

Der Siedepunkt des reinen Anthrachinons liegt bei 382° [1]); der Schmelzpunkt bei 277°.

Eine andere Reinigungsmethode, Behandlung des Anthrachinons mit flüssiger schwefliger Säure (s. S. 1659) ist von den Farbenfabriken, vormals Bayer u. Co. in Elberfeld patentirt worden [2]), sie wird aber kaum geeignet sein, die oben beschriebene mit Vortheil zu ersetzen.

Die Verarbeitung der bei der Oxydation des Anthracens entstehenden Chromlaugen ist verschieden, je nachdem aus denselben Chromalaun oder Chromate gewonnen werden sollen. Zur Darstellung des erstgenannten Productes concentrirt man die Lösung am besten in großen ausgebleiten Pfannen und überläßt sie dann der Ruhe. Nach einiger Zeit schießen Krystalle von

---

[1]) R. Schweitzer, Ann. 264, 193. — [2]) D. R.-P. Nr. 68474 vom 20. März 1892.

Chromalaun an, welche nach Entfernung der Mutterlauge ohne Weiteres getrocknet und in den Handel gebracht werden können.

Da der Bedarf an Chromalaun sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt, die Preise oft auch starken Schwankungen unterliegen, so ist man gezwungen, sich auf die andere Art der Wiederverwerthung einzurichten, d. h. das Chromoxyd in Chromsäure überzuführen.

Die directe Oxydation der Laugen (mit Chlorkalk, Chlorsäure oder Kaliumpermanganat, Ferricyankalium in Gegenwart von Natronlauge ꝛc.) ist theuer, empfiehlt sich auch aus anderen Gründen nicht und findet deshalb im Großen wohl kaum Anwendung. Das gebräuchliche Verfahren beruht auf der Darstellung von Chromoxyd und Ueberführen desselben durch Erhitzen mit Kalk unter Luftzutritt in Chromsäure bezw. chromsaures Calcium. Zu diesem Zwecke werden die Laugen mit Kalk versetzt; entweder giebt man zuerst nur so viel Kalk hinzu, daß die freie Schwefelsäure als Gyps gefällt wird, filtrirt und versetzt das Filtrat mit überschüssiger Kalkmilch, oder man versetzt direct mit einer genügenden Menge von Kalk. Der Niederschlag, bestehend aus Kalk, Gyps und Chromoxyd wird filtrirt, getrocknet und in Flammöfen oder rotirenden Apparaten unter Luftzutritt erhitzt. Es vollzieht sich dabei folgende Reaction:

$$Cr_2O_3 + 2\,CaO + 3\,O = 2\,CaCrO_4.$$

Der chromsaure Kalk wird mit Soda oder Potasche umgesetzt und die entstandene Lösung von Natrium- bezw. Kaliumchromat direct für neue Anthracenoxydationen verwendet oder auf festes Natrium- oder Kaliumchromat bezw. Bichromat verarbeitet.

Anthrachinon ist auf verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt worden [1]), ohne daß jedoch die Technik hiervon directen Nutzen hätte ziehen können, denn die meisten hierauf bezüglichen Reactionen nehmen einen wenig glatten Verlauf.

Neuerdings ist ein Verfahren patentirt worden, dem die bekannte Anthrachinon-Synthese von Behr und van Dorp zu Grunde liegt und welches die Darstellung von β-Chloranthrachinon bezweckt. Zu diesem Behufe condensirt man Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Chlorbenzol zu o-Chlorbenzoylbenzoösäure und führt diese durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Chloranthrachinon über [2]).

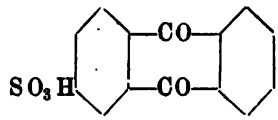
Anthrachinonsulfosäuren.

Zur Ueberführung des Anthrachinons in Farbstoffe stellt man zunächst die Sulfosäuren desselben dar.

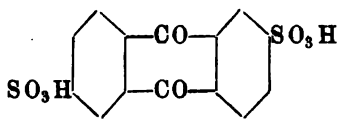
---

[1]) Kekulé u. Franchimont, Berl. Ber. 5, 908; Ullmann, Ann. 291, 24 Behr u. van Dorp, Berl. Ber. 6, 753; 7, 16, 578; Liebermann, ebend. 7, 805; Perkin, Soc. 59, 1012; Piccard, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1785; Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 523; Panotovits, Ber d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 313; Cassirer, Berl. Ber. 25, 3018 (1892). — [2]) D. R.-P. Nr. 75288 vom 5. Oct. 1893 (Höchst).

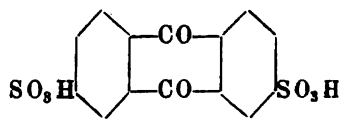
Wird Anthrachinon mit Schwefelsäure sulfirt, so treten die SO_3H-Gruppen stets in Metastellung und nie in Orthostellung zu einer CO-Gruppe. Werden zwei SO_3H-Gruppen eingeführt, so vertheilen sie sich auf die beiden Kerne. Es können demnach die drei einzig möglichen Säuren, eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren, von folgender Constitution entstehen:



Monosulfosäure



α-Disulfosäure

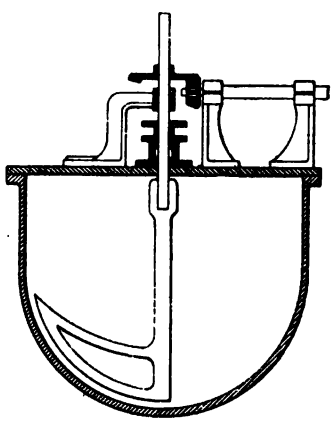


β-Disulfosäure.

Orthosulfosäuren bilden sich nur durch Oxydation der Anthracensulfosäuren. Die ρ- bezw. κ-Anthracendisulfosäuren gehen durch Oxydation in die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren über.

Zur Ueberführung des Anthrachinons in Sulfosäuren wendet man rauchende Schwefelsäure an; je nach der Concentration derselben und der Einwirkungstemperatur entstehen Monosulfosäure oder Disulfosäuren bezw. Gemische derselben. Um Monosulfosäure zu erhalten, arbeitet man mit einem Ueberschuß von Anthrachinon, d. h. das Verhältniß von Anthrachinon zum Oleum, die Stärke des letzteren, von der wiederum die Höhe der einzuhaltenden Temperatur abhängt, kurzum, die ganze Arbeitsweise wird so gewählt, daß ein beträchtlicher Theil des Anthrachinons, etwa 25 bis 40 Proc., unangegriffen bleibt. Trotzdem geht die Sulfirung stets theilweise weiter; man erhält somit immer neben unverändertem Anthrachinon und Monosulfosäure gewisse Mengen an Disulfosäuren.

Fig. 93.



Das Anthrachinon soll möglichst rein sein.

Als Sulfirungsapparat kann ein gußeiserner Kessel dienen, der im Oelbade sitzt oder direct, am besten mit Gas, geheizt werden kann. Dieser ist mit einem gut schließenden Deckel versehen, in welchem ein Mannloch, mehrere kleinere Oeffnungen zum Eintragen des Oleums, zum Einstecken eines Thermometers und zum Aufsetzen eines Abzugsrohres vorhanden sind; in der Mitte geht durch eine Stopfbüchse die Welle eines Rührwerkes (Fig. 93).

Das Oleum wird aus den gebräuchlichen Transportgefäßen — schmiedeisernen Fässern oder cylindrischen Bidons mit Bajonnetverschluß — durch comprimirte Luft direct in die Sulfirungskessel eingedrückt. Um dasselbe stets flüssig und von gleicher Temperatur zur Verfügung zu haben, werden zweckmäßig kleinere Vorräthe in erwärmten Lagerräumen aufbewahrt.

In einem Kessel können 100 bis 250 kg Anthrachinon verarbeitet werden.

Die Einzelheiten im Sulfirungsproceß sind, wie aus obigen Angaben zum Theil schon hervorgeht, ziemlichen Abweichungen unterworfen. Geringe Schwankungen in der Procentigkeit des Oleums, die Beschaffenheit des Anthrachinons, namentlich mit Bezug auf den — wenn auch nur geringen — Wassergehalt u. a. m., bedingen Modificationen in der Arbeitsführung, die in der Regel nur durch Erfahrung richtig zu treffen sind.

Zur Bereitung von Monosulfosäure kann man beispielsweise auf 100 Theile Anthrachinon 130 bis 135 Theile Oleum zu 30 Proc. SO_3-Gehalt anwenden. Das Anthrachinon wird mit etwa der Hälfte der rauchenden Schwefelsäure in den Sulfirungskessel eingetragen, dann erwärmt man unter Rühren auf etwa 145° während 3 bis 4 Stunden. In Zwischenpausen von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden wird nun der Rest des Oleums in 2 oder 3 Partien in dünnem Strahle und unter fortwährendem Rühren eingedrückt mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht mehr als um 2 bis 3° steigt. Während der ganzen Dauer der Operation, die etwa 10 bis 12 Stunden in Anspruch nimmt, ist der Kessel mit einem guten Abzuge verbunden.

Nach Beendigung wird die Reactionsmasse durch ein in den einen Stutzen des Deckels eingesetztes Steigrohr mit comprimirter Luft in etwa die anderthalbfache Menge kochendes Wasser gedrückt, welches sich in einer neben dem Kessel aufgestellten, verbleiten Holzstande befindet. Sodann wird mit heißem Wasser auf etwa das Zehnfache vom Gewichte des angewendeten Anthrachinons verdünnt, die Flüssigkeit in ausgebleite Montejus abfließen gelassen und aus diesen mittelst Druckluft durch Holzfilterpressen getrieben. Das unveränderte Anthrachinon sammelt sich in den Filterkammern an, wird in denselben durch Nachdrücken von Wasser ausgewaschen, getrocknet und zu neuen Operationen verwendet. Es zeichnet sich durch hohe Reinheit aus.

Die aus den Filterpressen abfließende Sulfosäurelösung gelangt mit den Waschwässern in große, etwa 8000 Liter haltende ausgebleite Holzstanden oder Eisenreservoirs und wird in denselben zur Trennung der überschüssigen Schwefelsäure kochend mit Kalkmilch möglichst genau neutralisirt.

Die Entfernung des ausgeschiedenen schwefelsauren Kalkes geschieht am besten auf großen Nutschapparaten (Vacuumfilter). Die klare Lösung der sulfosauren Kalksalze wird in eisernen Reservoirs oder in schmiedeisernen liegenden Cylinderkesseln, die mit Rührwerk versehen sind (und die auch als Montejus benutzt werden können), mit der erforderlichen Menge Sodalösung umgesetzt und hierauf zur Trennung des gebildeten Calciumcarbonats durch eiserne Filterpressen gedrückt. Da die Salze der Anthrachinonmonosulfosäure in Wasser ziemlich schwer löslich sind, ist eine Trennung unschwer auszuführen. Die aus der Filterpresse abfließende Brühe, enthaltend die Natriumsalze der

verschiedenen Anthrachinonsulfosäuren, wird in geeigneten Vorrichtungen (Doublefonds, cylindrischen, flachen Eisenreservoirs mit Dampfschlangenheizung oder Pfannen, wie sie zum Trocknen des Anthrachinons dienen, in Vacuumpfannen ꝛc). stark eingedampft; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Monosulfosäure in glänzenden Blättchen (Silbersalz) aus. Dieses wird in eisernen Filterpressen gesammelt und kann für gewöhnliche Blaustichmarken direct verschmolzen werden. Für die feinsten und blaustichigsten Alizarinsorten empfiehlt sich gutes Auswaschen der Krystalle zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge oder ein nochmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig heißem Wasser.

Die vom Silbersalz abfließenden Mutterlaugen werden, nachdem sie hinreichend concentrirt sind, mit kaustischem Natron verschmolzen und liefern eine geringere Gelbstichmarke.

Für die Darstellung der Anthrachinondisulfosäuren könnte als Sulfirungsmittel ebenfalls Oleum von 30 Proc. SO_3-Gehalt angewendet werden, doch müßte man bei entsprechend höherer Temperatur (etwa 230°) arbeiten. Es empfiehlt sich, stärkere Schwefelsäure, z. B. ein Oleum von etwa 55 bis 60 Proc. SO_3 zu benutzen, weil mit einem solchen die Sulfirung bei wesentlich niedrigerer Temperatur erfolgt. Mit noch stärkerem Oleum ist schwierig zu arbeiten, denn die Reaction wird sehr heftig und in Folge dessen gelingt es nicht leicht, die Temperatur zu reguliren. Es bilden sich stets beide Disulfosäuren, doch wechselt das Verhältniß innerhalb gewisser Grenzen mit den Versuchsbedingungen.

Werden Anthrachinon und Schwefelsäure längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt, so bildet sich vorwiegend α-Anthrachinondisulfosäure, bei niederer Temperatur entsteht besonders β-Anthrachinondisulfosäure. Die Salze der letzteren sind leichter löslich in Wasser als diejenigen der α-Disulfosäure. Auf die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze gründet sich eine Trennungsmethode der beiden Säuren.

Zur Sulfirung verwendet man ungefähr die anderthalbfache Menge Oleum von 55 bis 60 Proc. SO_3-Gehalt. Das für eine Operation bestimmte Quantum von gut getrocknetem Anthrachinon wird in den Sulfirungskessel eingefüllt, mit etwa der Hälfte des Oleums versetzt und unter Umrühren die Temperatur auf 165 bis 170° C. gesteigert. Der Rest des Oleums wird im Laufe von 6 bis 8 Stunden in 2 oder 3 Portionen allmälig in dünnem Strahle zur Reactionsmasse hinzufließen gelassen, indem man das Heizen und der Säurezutritt so regulirt, daß die Temperatur thunlichst auf gleicher Höhe erhalten bleibt. Oft ist es nothwendig, den Säurezufluß einige Zeit zu unterbrechen, denn ein allzu rasches Zugeben veranlaßt lebhafte Reaction und zu starke Temperaturzunahme; die Reactionsmasse wird dann dick und selbst fest, so daß der Rührer nicht mehr arbeiten kann.

Ist alles Anthrachinon verschwunden, so erhitzt man noch einige Zeit weiter, um allfällig vorhandene Monosulfosäure in Disulfosäure überzuführen.

Das Sulfirungsgemisch läßt sich nicht, wie dies bei der Darstellung der Monosulfosäure möglich ist, ausdrücken. Man hebt deshalb den Deckel mit dem Rührwerk in die Höhe und schöpft nach dem Erkalten den Inhalt mit eisernen oder kupfernen Schaufeln in eine ausgebleite Stande, die etwa das

dreifache Gewicht (von Oleum) an Wasser enthält. Hierauf neutralisirt man exact mit Natronlauge von 30 bis 33° Bé. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz der α-Disulfosäure in feinen Kryställchen von bläulichgrauer Farbe ab. Man drückt nun die noch lauwarme Masse durch eine eiserne Filterpresse.

Die Preßkuchen enthalten neben dem α-anthrachinondisulfosauren Natron etwas schwefelsaures Natron und werden direct für die Schmelze verwendet. Sie liefern das Flavopurpurin.

In den aus den Pressen fließenden Mutterlaugen ist das β-Salz mit ziemlich viel Glaubersalz gelöst; sie werden concentrirt und ohne weitere Reinigung verschmolzen.

Für die Darstellung von Specialmarken, die aus möglichst reinem Anthrapurpurin bestehen, wendet man zur Sulfirung Dichloranthracen an. Beim Behandeln des letzteren mit Schwefelsäure entsteht zunächst Dichloranthracendisulfosäure:

$$C_{14}H_8Cl_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

Erhitzt man das Reactionsproduct mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure, so entweicht schweflige Säure neben Salzsäure und es bildet sich Anthrachinondisulfosäure:

$$C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + H_2SO_4 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Die Schwefelsäure wirkt also zuerst substituirend, dann oxydirend.

Das Anthracen, welches zu diesen Zwecken verwendet wird, soll möglichst hochprocentig sein, d. h. einen Reingehalt von 80 bis 84 Proc. besitzen. Die Umwandlung in Dichloranthracen geschieht entweder durch directe Chlorirung in geeigneten Apparaten oder durch Behandeln des Anthracens mit Chlor in Nitrobenzol.

Zur Sulfirung kann gewöhnliche Schwefelsäure oder Oleum angewendet werden.

Das Sulfirungsproduct besteht im Wesentlichen aus β-Anthrachinondisulfosäure und wird durch Kalken u. s. f. weiter verarbeitet. In der Schmelze liefert es ein sehr reines Anthrapurpurin.

Oxyanthrachinone.

Durch Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit kaustischen Alkalien in Gegenwart von Oxydationsmitteln werden als werthvolle Farbstoffe das Alizarin, das Flavo- und das Anthrapurpurin gewonnen, also ein Di- und zwei Trioxyanthrachinone. Außer diesen sind noch eine ganze Anzahl isomerer Verbindungen bekannt, die aber bis jetzt gar keine oder dann eine relativ nur unbedeutende technische Verwendung finden.

Von den theoretisch möglichen zehn Dioxyanthrachinonen sind neun dargestellt, nämlich [1]):

---

[1]) H. Offermann, Zur Geschichte des Anthracens; Ann. Chem. Pharm. 280, 1.

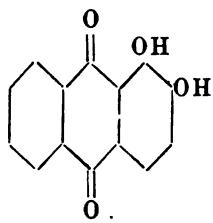
Alizarin,
Chinizarin,
Purpuroxanthin,
Hystazarin,
Anthrarufin,
Metabenzbioxyanthrachinon,
Anthraflavinsäure,
Chrysazin und
Isoanthraflavinsäure;

von den vierzehn theoretisch möglichen Trioxyanthrachinonen sind nur sechs bekannt:

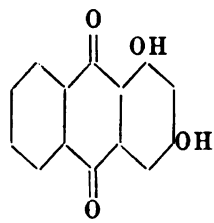
Purpurin,
Anthragallol,
Oxychrysazin,
Flavopurpurin,
Anthrapurpurin und
Metabenztrioxyanthrachinon.

Ihrer Constitution nach bekannt sind die folgenden:

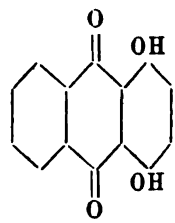
I. Dioxyanthrachinone.



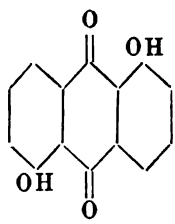
Alizarin



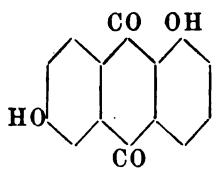
Purpuroxanthin



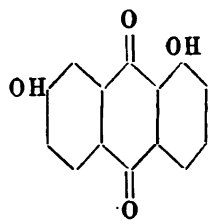
Chinizarin



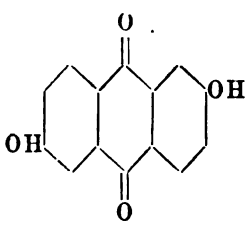
Anthrarufin



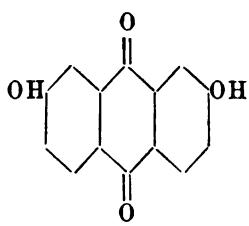
Chrysazin
(höchst wahrscheinlich)



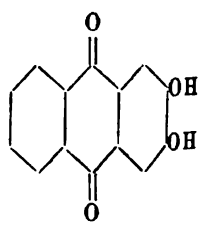
Metabenzdioxyanthrachinon



Anthraflavinsäure

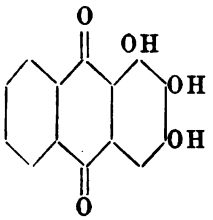


Isoanthraflavinsäure

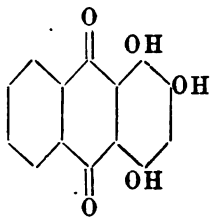


Hystazarin

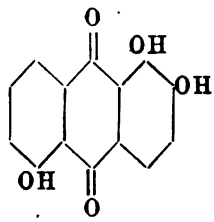
II. Trioxyanthrachinone.



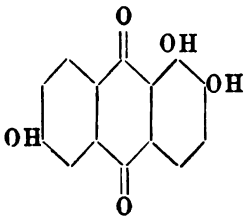
Anthragallol



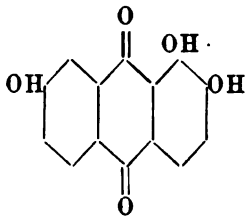
Purpurin



Oxychrysazin
(höchst wahrscheinlich)



Flavopurpurin



Anthrapurpurin

Oxydische Beizen färben nur diejenigen Oxyanthrachinone an, welche zwei und mehr Hydroxylgruppen besitzen, und von diesen nur solche, bei welchen zwei Hydroxylgruppen dieselbe Stellung wie im Alizarin einnehmen [1]).

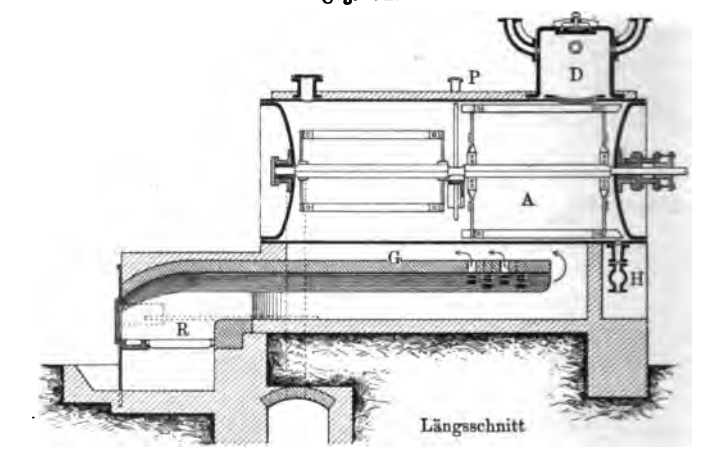
Die Apparate, in welchen der Schmelzproceß vollzogen wird, haben im Laufe der Zeit, wie dies bereits andernorts angedeutet wurde, hinsichtlich Form, Größe, Construction, Art des Heizens und der Wartung mancherlei Wandlungen durchgemacht. Am besten bewähren sich die liegenden Druckkessel, die entweder in einem Luft- oder Oelbade oder direct erhitzt werden. Ein Schmelzkessel letzterer Art wird beispielsweise durch Fig. 94 (a. f. S.) dargestellt.

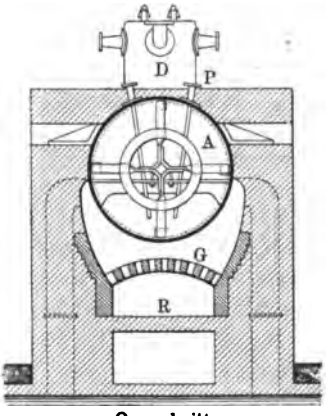
Ueber einem Rost *R* liegt das Gewölbe *G*, welches ungefähr zur Hälfte, und zwar in seinem vom Roste abliegenden Theile, durchbrochen ist. In einer Entfernung von etwa einem Viertel Meter über dem Scheitel des Gewölbes ist der Schmelzkessel *A* so eingemauert, daß die durch die Oeffnungen des Gewölbes austretenden Rauchgase in der Richtung der Pfeile einen Theil der Kesselfläche umspülen und dann durch senkrechte, rechts und links von der Feuerthür angelegte Abzüge in den unterirdischen Rauchcanal und durch diesen in den Kamin abgeleitet werden. Der Kessel selbst ist aus Schmiedeisen; die horizontale Welle trägt ein kräftiges Rührwerk, dessen Längsschienen nur wenig von der Kesselwand abstehen; im oberen Theile ist ein Dom *D* mit Mannloch und Seitenstutzen (für Manometer und Sicherheitsventil) angebracht, während an der tiefsten Stelle, zur Entleerung, der Kessel mit einem Stutzen versehen ist. Der letztere steht durch den Hahn *H* mit dem Steigrohre in Verbindung,

[1]) Liebermann u. v. Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

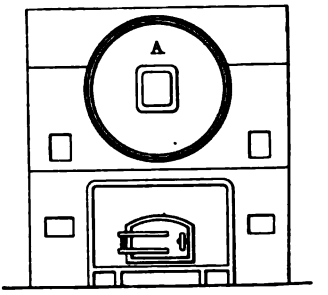
das bis auf die oberste Etage eines benachbarten Ateliers reicht, auf welcher die zum Lösen der Schmelze dienlichen großen Reservoirs aufgestellt sind. Endlich

Fig. 94.

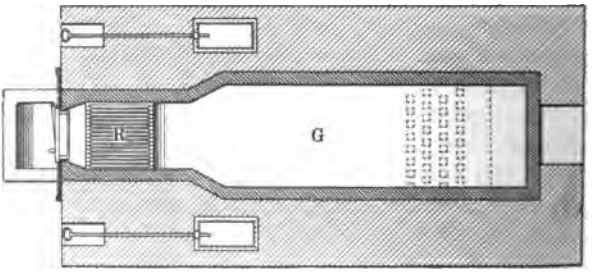




Querschnitt



Vorderansicht



Schnitt unter dem Kessel

ist ein Proberohr *P* vorhanden, durch welches behufs Verfolgung der Reaction zu beliebigen Zeiten dem Kesselinneren Proben der Schmelze entnommen werden können.

Die Herstellung dauerhafter Kessel erfordert bei vorzüglichem Materiale die sorgfältigste Arbeit. Ueberall, wo Blechtafeln zusammenstoßen, bezw. durch Nieten vereinigt werden müssen, also namentlich auch an den Verbindungsstellen von Mantel und Böden, ist für vollständige Dichtung zu sorgen. Deswegen müssen die Nieten (welche des Rührwerks halber zweckmäßig versenkt sind), von innen verstemmt sein, gleichwie die Längsnähte. Undichtheiten machen sich durch sog. „Schweißen" meistens rasch bemerkbar. An solchen Stellen dringt Schmelze ein; das in derselben enthaltene Natriumhydrat geht allmälig unter Aufnahme von Kohlensäure in Natriumcarbonat über; diese Umwandlung hätte an sich nichts Besonderes, wenn sie nicht mit einer starken Volumenvermehrung verbunden wäre. Nicht selten kommt es vor, daß dadurch die Nietköpfe, ohne daß man dies sogleich wahrnimmt, theilweise oder ganz abreißen, so zu sagen abgesprengt werden. Treten solche Beschädigungen beim selben Kessel in größerer Ausdehnung auf, so kann, wenn nicht zeitig Abhülfe geschaffen wird, die Betriebssicherheit in bedenklicher Weise gefährdet werden.

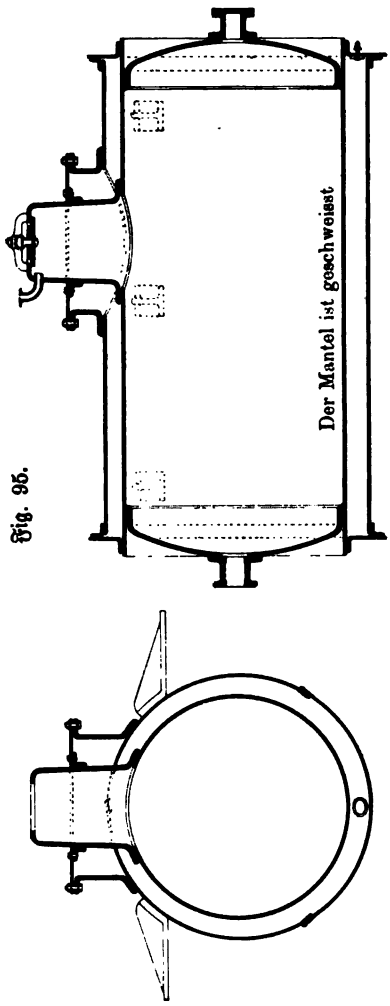


Fig. 95.

Diesem Uebelstande suchte man durch Verminderung der Nietstellen, bezw. durch die Anwendung großer Blechtafeln abzuhelfen.

Heutzutage dürften wohl allgemein Kessel mit geschweißtem Mantel, also ohne Naht, im Gebrauche stehen. Fig. 95 giebt das Bild eines Schmelzapparates, wie solche von Ewald Berninghaus, Kesselschmiede und Schiffswerfte in Duisburg, hergestellt werden.

Zur Auflösung der anthrachinonsulfosauren Salze, des Natriumhydrats und des Chlorats bedient man sich zweckmäßig schmiedeiserner Gefäße von

kreisförmigem oder viereckigem Querschnitt und entsprechender Größe (ca. 800 bis 1000 Liter Inhalt), welche am besten in der Nähe der Schmelzkessel in erhöhter Stellung derart placirt sind, daß aus ihnen die Lösungen frei nach der Einfüllöffnung des Schmelzkessels abfließen. Für Bereitung der Natriumhydratlösung verwendet man, aus den oben angeführten Gründen, geschweißte Reservoirs ohne Naht.

Der Schmelzproceß gehört zu den wichtigsten Arbeiten in der Alizarinfabrikation. Das Verhältniß zwischen sulfosauren Salzen, Aetznatron und Wasser, die Dauer der Schmelze, die Höhe der Temperatur, die Zeit innerhalb welcher der erforderliche Druck erreicht wird u. s. w. sind Factoren, von denen das Endresultat abhängig ist. Schmilzt man bei zu niedriger Temperatur, oder zu verdünnt, so geht die Reaction nicht vollständig bis zum Endpunkte; wird zu stark erhitzt, so verbrennt ein Theil der Schmelze. Das Gleiche kann eintreten, wenn das Rührwerk nicht richtig functionirt.

Im Schmelzproceß findet einerseits Ersatz der SO_3H-Gruppe durch OH, andererseits directe Oxydation statt; die verschiedenen Phasen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

(1) $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + C_{14}H_7(ONa)O_2 + H_2O$,
Anthrachinonmonosulfosaures Natron — Oxyanthrachinonnatrium

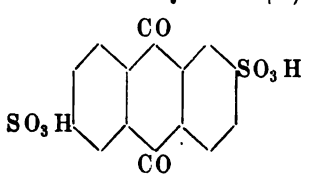
(2) $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH + O = H_2O + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$.
Oxyanthrachinonnatrium — Alizarinnatrium

Ist kein Sauerstoff bezw. keine oxydirende Substanz zugegen, so wird Wasserstoff frei:

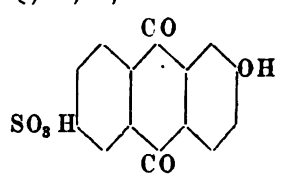
$$C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH = H_2 + C_{14}H_6(ONa)_2O_2,$$

der auf die Anthrachinonsulfosäure reducirende Wirkung ausübt.

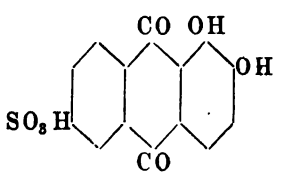
Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaction bei den Disulfosäuren. Werden diese in üblicher Weise verschmolzen, so müssen sich zunächst Monooxyanthrachinonsulfosäuren bilden; diese werden dann zu Alizarinsulfosäuren oxydirt und aus den letzteren entstehen die Trioxyanthrachinone:



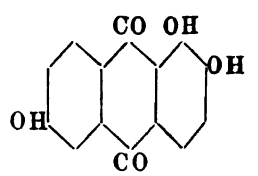
α-Anthrachinondisulfosäure



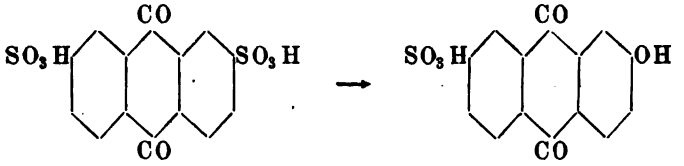
m-Oxyanthrachinonsulfosäure



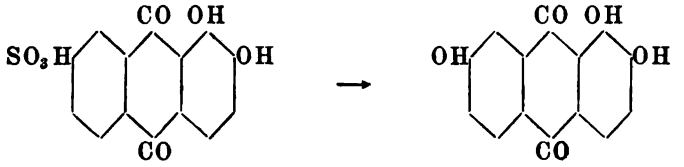
Alizarin-α-sulfosäure



Flavopurpurin



β-Anthrachinondisulfosäure — m-Oxyanthrachinonsulfosäure



Alizarin-β-sulfosäure — Anthrapurpurin.

Nebenbei können auch nichtfärbende Dioxyanthrachinone (Anthraflavinsäure bezw. Isoanthraflavinsäure) entstehen, indem die zweite Sulfogruppe durch Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_6(ONa)_2O_2 + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Einmal gebildete Anthraflavinsäure wird im Schmelzproceß nicht mehr weiter verändert [1]). Diese Dioxyanthrachinone treten somit in der Schmelze als Nebenproducte auf, die Alizarinsulfosäuren dagegen als Zwischenproducte.

Wird α-Anthrachinondisulfosäure mit der sechsfachen Menge Kalinatron auf 265° erhitzt, so entstehen als Spaltungsproducte m-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und höchst wahrscheinlich 1, 2, 3-Dioxybenzoësäure; β-Anthrachinondisulfosäure liefert unter ähnlichen Bedingungen bei 280 bis 290° nur m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure [2]).

Für die praktische Durchführung der Schmelzoperation sind die von der Theorie geforderten Verhältnisse an Natronhydrat nicht durchweg maßgebend. Letztere berechnen sich nach obigen (S. 1678) und den folgenden Gleichungen:

1) $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + Na_2SO_3 + H_2O,$

2) $C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + NaOH + O = C_{14}H_5(ONa)_2(SO_3Na)O_2 + H_2O,$

3) $C_{14}H_5(ONa)_2(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_5(ONa)_3O_2 + Na_2SO_3 + H_2O.$

An kaustischem Natron ist stets ein Ueberschuß zu verwenden; das Oxydationsmittel wird, entsprechend der Theorie, in solcher Menge bemessen, daß sie zur Bildung von Alizarin, bezw. Flavo- und Anthrapurpurin ausreicht und ferner das entstehende Natriumsulfit, oder doch den größten Theil desselben, in Natriumsulfat umzuwandeln vermag.

---

[1]) Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 236 (1891). — [2]) H. Offermann, Ann. Chem. Pharm. 280, 17 u. ff.

Auf 100 Theile anthrachinonmonosulfosaures Natron oder α- und β-anthrachinondisulfosaures Natron (trocken und rein gedacht) sind erforderlich etwa 28 bis 32 Theile Kaliumchlorat und 260 bis 280 Theile kaustisches Natron. Zur Lösung benutzt man so viel Wasser, daß das Gesammtvolumen auf etwa 650 bis 700 Liter ansteigt.

Die Dauer der Schmelze beträgt 40 bis 75 Stunden, der Druck variirt von 3,6 bis 4 Atm.

Die Alizarinschmelze verläuft am schnellsten, während die Flavopurpurinschmelze in der Regel am meisten Zeit in Anspruch nimmt.

Die Beschickung der Schmelzkessel geschieht in folgender Weise. Zuerst läßt man die Lösung des anthrachinonsulfosauren Natriums und des Kaliumchlorates einfließen; nun folgt unter Rühren ganz vorsichtig das Aetznatron, welches mit ganz wenig Wasser und Dampf vorher geschmolzen worden. Darauf wird der Einfüllstutzen geschlossen, worauf das Anheizen beginnt. Um rasch auf den gewünschten Druck zu kommen, wird zweckmäßig Dampf in das Innere des Kessels geleitet. Sobald der Zweck erreicht, stellt man den Dampf ab und unterhält nun die erforderliche Temperatur bezw. den Druck durch sorgfältiges Heizen. Unter fortwährendem Rühren wird der Proceß zu Ende geführt.

Um sich ein Bild vom Verlauf der Schmelze zu machen, nimmt man von Zeit zu Zeit Proben und prüft auf Oxyanthrachinon, Oxyanthrachinonsulfosäure und Anthra- bezw. Isoanthraflavinsäure.

Zur Prüfung auf Oxyanthrachinonsulfosäure werden 10 g der Schmelze in 100 ccm Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und filtrirt. 15 ccm des Filtrates werden (zur Entfernung von Alizarin, Flavo- bezw. Anthrapurpurin) mit Aether ausgeschüttelt und, nachdem die ätherische Schicht entfernt, mit Natronlauge versetzt. Blaue Färbung zeigt die Gegenwart von Oxyanthrachinonsulfosäure an.

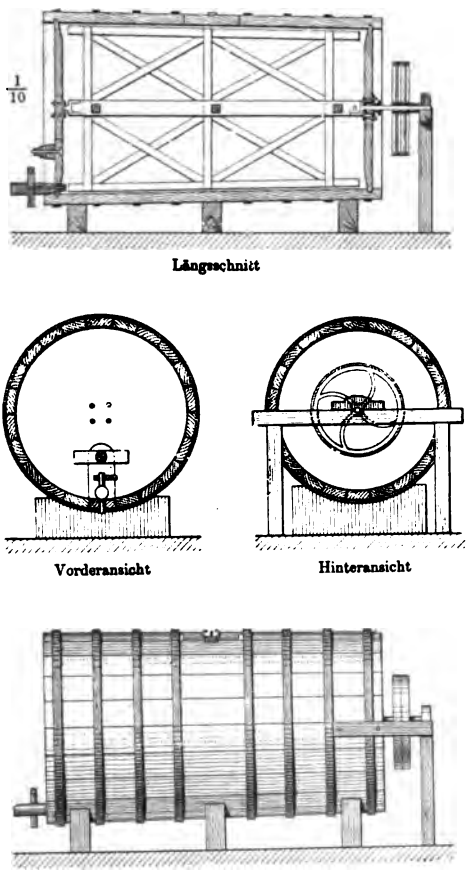
Die Prüfung auf Oxyanthrachinon und Anthra- bezw. Isoanthraflavinsäure kann folgendermaßen geschehen. 10 g der Schmelze werden in 100 ccm Wasser gelöst und kochend mit 100 ccm Baryumchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man unter Kochen Sodalösung, filtrirt wieder, läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bezw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken ab.

Nachdem man sich überzeugt, daß der Schmelzproceß beendet ist, wird das Feuer entfernt und der Kessel durch Oeffnen des Hahnes *H* (Fig. 94, S. 1676) entleert. Der im Schmelzkessel herrschende Druck genügt, um den dickflüssigen Inhalt durch das Steigrohr nach großen, schmiedeisernen Reservoirs zu befördern, welche, wie schon oben angedeutet, in einem benachbarten Arbeitsraume auf einer hochgelegenen Tribüne aufgestellt sind. Diese schmiedeisernen Gefäße, die 200 bis 300 hl zu fassen vermögen, werden vorher mit Wasser (am besten heißem) beschickt, so daß die einlaufende Schmelze sich sofort darin vertheilen kann. Der Verdünnungsgrad dieser Lösungen und die Art des Ausfällens haben auf das Aussehen und die sonstige Beschaffenheit der Alizarinpasten

großen Einfluß. Aus concentrirten Lösungen erhält man beim Ansäuern dunkel gefärbte unansehnliche Niederschläge, deren Anwendung, namentlich in der Druckerei oft Schwierigkeiten bietet (es treten sog. „Picots“ auf). Es empfiehlt sich deshalb, mit möglichst verdünnten und heißen Schmelzlösungen zu arbeiten.

Auf tiefer liegenden Etagen sind die Fällgefäße aufgestellt. Je nachdem mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure gearbeitet werden soll, benutzt man ver-

Fig. 96.



bleite Holz- oder Eisengefäße von 4000 bis 5000 Liter Inhalt oder einfache Pitschpinestanden von derselben Größe.

Zur Fällung sind erforderlich das dreifache Gewicht Salzsäure von 20° B. oder das $1^1/_4$fache Gewicht Schwefelsäure von 66° B. von der zur Schmelze benutzten Natriumhydratmenge. Wo mit stark kalk-

haltigem Wasser gearbeitet werden muß, wird man der Salzsäure den Vorzug geben.

In jedes der Fällgefäße giebt man etwas Wasser und — mit Rücksicht auf die Größe der Stande und des Gesammtvolumens der Schmelzelösung — so viel Salzsäure oder Schwefelsäure, daß zum Schluß die Flüssigkeit noch entschieden sauer bleibt. Darauf läßt man unter Kochen und fortwährendem Rühren (mit einer Holzkrücke) von der heißen Farbstofflösung so viel einfließen als das betreffende Gefäß zu fassen vermag.

Die Fällgefäße sind mit einem Holzdeckel und Abzug (aufrechtstehender Holzkamin, der zum Dache des Ateliers hinausragt) versehen, damit der Wasserdampf und die geringen Mengen schwefliger Säure, ohne die Arbeiter zu belästigen, abziehen.

Die Waare fließt nun in hölzerne Druckfässer oder ausgebleite, eiserne Montejus und wird aus diesen mittelst Druckluft durch Filterpressen getrieben.

Die in den Preßkuchen enthaltene freie Säure muß nunmehr durch Auswaschen vollständig entfernt werden. Es kann dies, wenigstens theilweise, in den Filterpressen selbst geschehen. Zu diesem Zwecke wird mit Hülfe der Montejus Wasser nachgedrückt. Besser, und für die Entfernung der letzten Säureantheile sogar unerläßlich ist es, die Preßkuchen in geeigneten Apparaten mit Wasser zu einer gleichmäßigen, ganz dünnen Paste anzuteigen. Zu diesem Zwecke benutzt man Mischkästen oder Mischfässer aus Holz, die mit einem hölzernen Rührwerk versehen sind. Selbstredend müssen diese Einrichtungen so beschaffen sein, daß jede Berührung der Paste mit Eisen ausgeschlossen ist. Fig. 96 (a. v. S.) veranschaulicht einen solchen Apparat. Die Mischung wird nun wieder auf die übliche Art in die Filterpressen gedrückt und diese Arbeit bis zum vollständigen Aussüßen wiederholt. In Fällen, wo das gewöhnliche Brauchwasser sehr hart ist, wird zum letzten Anteigen destillirtes Wasser benutzt.

Zum Schluß bringt man die Preßkuchen wiederum in die Mischgefäße und stellt sie mit destillirtem Wasser auf den gewünschten Concentrationsgrad, also in der Regel auf 20 Proc. Farbstoffgehalt ein. Zur Controle werden vergleichende Ausfärbungen mit der entsprechenden Typewaare vorgenommen; meistens bestimmt man nebenbei auch den Trockengehalt und die Asche, seltener die Anthraflavinsäure.

Die nicht unbeträchtlichen Mengen destillirten Wassers, welche das letzte Auswaschen und das Einstellen erfordern, verschafft man sich als Nebenproduct. Bei der Darstellung des anthrachinonmonosulfosauren Natrons entstehen verdünnte Lösungen, welche auf eine bestimmte Concentration gebracht werden müssen. Anstatt das Eindampfen ausschließlich in gewöhnlichen Pfannen vorzunehmen, bedient man sich nebenbei eines Vacuumkörpers, und beansprucht denselben in solchem Umfange, daß dessen Betrieb den Bedarf an destillirtem Wasser deckt.

Das Alizarin kommt meistens als leicht bewegliche 20 procentige Paste in den Handel. Dickflüssige Pasten, wie sie bei manchen Druckern beliebt sind, enthalten geringe Spuren freier Säure.

Alizarin mit Blaustich besteht aus reinem Alizarin und trägt folgende Bezeichnungen: Alizarin V', Alizarin I, Alizarin I e, Alizarin V, Alizarin I a, Alizarin WB (für Wolle).

Alizarin mit Gelbstich kann aus Anthrapurpurin oder Flavopurpurin oder Mischungen beider (event. auch noch mit Alizarin) bestehen. Reines Anthrapurpurin enthalten die Marken: Alizarin GD, Alizarin RX, Alizarin SX extra, Alizarin SX, Alizarin 3RF, Alizarin RF, Alizarinroth WG (für Wolle).

Flavopurpurin wird als Alizarin GI, Alizarin RG, Alizarin SDG, Alizarin X, Alizarin 5RD, Alizarin Nr. 10, Alizarin FA, Alizarinroth WGG (für Wolle) verkauft.

Von diesen Marken sind allerdings mehrere aus dem Handel verschwunden; dagegen finden sich in großer Zahl andere, welche Mischungen der Oxyanthrachinone nach den verschiedensten Verhältnissen repräsentiren.

Auch künstliches Purpurin wird von einzelnen Fabrikanten hergestellt und trägt die Bezeichnung „Purpurin" oder „Alizarin Nr. 6". Bekanntlich bildet sich dasselbe durch Oxydation des Alizarins in schwefelsaurer Lösung mit Arsensäure oder Braunstein [1]).

Zur Lagerung des Alizarins benutzt man zweckmäßig Fässer von der gleichen Form und Beschaffenheit, nur größer, wie die oben beschriebenen Mischfässer.

An Stelle der 20procentigen Pasten stellt man concentrirtere Waare her in Fällen, wo es sich um den Transport auf große Entfernungen oder um Bezahlung hoher Zölle, ohne Rücksicht auf den Farbstoffgehalt des Erzeugnisses, handelt.

So wurde lange Zeit 40procentige Paste hergestellt, ein Product, das allerdings sehr dickflüssig ist, sich aber in der Regel doch noch umgießen und deshalb direct verwenden läßt.

Geht man in der Entfernung des Wassers noch weiter, z. B. durch Pressen der aus den Filterpressen kommenden Kuchen in hydraulischen Pressen, so hält es nicht schwer, ein Preßgut zu erhalten, welches 60 bis 70 Proc. Farbstoff, also nur noch ca. 40 bis 30 Proc. Wasser enthält. Derartige Waare muß vor der Anwendung, am besten in Mischfässern (S. 1681), mit Wasser zu einer gleichmäßigen Paste angeteigt werden, die in der Regel wieder auf 20 Proc. eingestellt wird.

Am rationellsten ist es für solche Fälle, das Alizarin ganz trocken in den Handel zu bringen, um unnöthige Auslagen an Fracht und Zoll für Wasser zu ersparen. Solche Waare kann nicht ohne Weiteres mit Wasser vermischt werden; erstens hält es schwer, eine gleichmäßige Mischung herzustellen; zweitens zeigt ein solches Product ein vermindertes Färbevermögen, indem sich ein Theil desselben der Auflösung und Fixirung auf der Faser entzieht. Eine Anzahl von Vorschlägen ist gemacht worden, um diese Uebelstände zu beseitigen.

---

[1]) De Lalande, Chem.-Ztg. 79, 669 (1874); Französ. Pat. Nr. 104146.

Seit ca. 1884 wurde jahrelang 100procentiges Alizarin z. B. nach Rußland eingeführt und daselbst in den dortigen Filialen der großen deutschen Farbenfabriken und in einigen großen Färbereien selbst durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure in 10- bis 20procentiger Paste übergeführt. Seit ungefähr 1890 hat diese Umarbeitung eine Einschränkung erfahren, da alle größeren Türkischrothfärbereien 100procentiges Alizarin in Pulver kaufen und nur noch die Kattundruckereien theilweise solches in Teigform verwenden. Schon 1889 führte C. J. Müller[1]) in den Fabriken der „Gesellschaft der Manufacturen Baranoff" die Methode ein, trockenes pulverisirtes Alizarin in einem Alkali zu lösen, diese Lösung ins Färbebad zu geben und darin das Alizarin durch eine geeignete Säure wieder auszufällen. Diese Methode hat sowohl in der Stück- als Garnfärberei Eingang gefunden.

Der Vollständigkeit wegen sei hier noch auf einige andere Verfahren hingewiesen.

Simpson, Brooke und Boyle[2]) fällen die alkalische Lösung der Farbstoffe mit Kalkwasser, filtriren, waschen und trocknen den Niederschlag. Das Färbevermögen des entstehenden feinen Pulvers ist jedoch so bedeutend vermindert, daß an eine praktische Ausnutzung nicht zu denken ist.

L. Heffter[3]) will Alizarin en pâte durch Versetzen desselben mit einem Alkali (z. B. Natriumhydrat), Hinzufügen einer organischen Säure (z. B. Essigsäure) und von in Wasser löslichen Salzen (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Kaliumsulfat) in eine dickbreiige Masse verwandeln, welche, ungepreßt getrocknet, eine sehr leichte, poröse, stückige Masse bildet, und die Eigenschaft besitzt, mit Wasser von selbst zu Brei zu zerfallen, welch' letzterer die Eigenschaften nebst der Färbekraft des Alizarins „en pâte" hat. Dieses Verfahren gestattet, trockenes Alizarin in Stücken bis zu 60 bis 66 Proc. Farbstoffgehalt darzustellen.

Die Herstellung einer Waare von (höchstens) 85 Proc. Gehalt an trockenem Alizarin kann nach Dr. C. Leverkus u. Söhne[4]) auf folgende Weise geschehen. 100 kg 20procentiges Alizarin werden mit 4 kg Glycerin, das mit seinem dreifachen Gewichte warmen Wassers verdünnt ist, vermischt und in Dampftrockenöfen bei niedriger Temperatur getrocknet und in einer Farbmühle oder auf einem Kollergange gemahlen. Das so erhaltene Alizarin zergeht beim Anmachen mit Wasser zu einem Brei, der nach vorherigem Sieben sofort zum Färben und Drucken verwendet wird. Glycerin kann durch Syrup, Melasse ꝛc. ersetzt werden.

H. N. F. Schäffer[5]) stellt ein trockenes Alizarinpräparat her, welches er Alizarinborat nennt, durch Erhitzen von Handelsalizarin mit Borax und Trocknen des Gemisches. Das trockene Pulver soll sich leicht in Wasser lösen und kein freies Alkali enthalten. Mit diesem Präparate soll zuerst gefärbt

---

[1]) C. J. Müller, Chem.-Ztg. 18, 1098 (1894). — [2]) Berl. Ber. 1877, S. 1907. — [3]) D. R.-P. Nr. 36289 vom 2. December 1885 (erloschen 1888). — [4]) D. R.-P. Nr. 38454 vom 7. Februar 1886 (erloschen 1891). — [5]) A. P. Nr. 451591; Chem.-Ztg. 1896, Nr. 13, S. 114.

und nachher gebeizt werden (ähnlich wie bei dem Verfahren von Erban und Specht).

Alizarin in Stücken von beliebigem Gehalt läßt sich darstellen, wenn man als Verdünnungsmittel Stärke benutzt[1]). Die 20procentige Alizarinpaste wird mit kaltem Wasser und der berechneten Menge fein geschlämmter Stärke gemischt, die Mischung durch Filtration in Pressen in Kuchenform gebracht und diese bei niedriger Temperatur eingetrocknet. Die so dargestellten „Alizarine in Stücken" zerfallen beim Behandeln mit Wasser in Paste und die Stärke schadet in keiner Beziehung beim Färbeproceß. Namentlich für Versandt nach den Tropenländern ist der Ersatz „von Alizarinpaste" durch „Alizarin in Stücken", die nur 40 bis 30 Proc. Alizarin enthalten, sehr erwünscht, denn trockenes Alizarin in Pulver von verschiedenem Alizaringehalt vermochte sich in den Tropenländern, insbesondere in Indien, keinen Eingang zu verschaffen.

Das Alizarin bezw. die Purpurine dienen zum Färben und Drucken von Baumwolle, zur Bereitung von Lacken, zur Darstellung von anderen Farbstoffen, wie Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Alizarinblau, Alizaringrün S, Alizarinbordeaux, Alizarincyanine u. a. m.

Von Bedeutung für die Zwecke des Färbens und Druckens sind namentlich die Thonerde-, Eisen- und Chromlacke. Es lassen sich durch Anwendung geeigneter Beizen auf Baumwolle und Leinen Roth-, Rosa-, Violett-, Marron-, Braun- und Schwarz-Töne erzeugen, die große Schönheit und Echtheit besitzen.

Anfänglich ausschließlich an Stelle von Krapp in der Türkischrothfärberei und in der Alizarinrothfärberei und -druckerei benutzt, hat der Gebrauch dieser Erzeugnisse im Laufe der Jahre einen Umfang angenommen, der weit über die früheren Grenzen hinausreicht.

Die Blaustichmarken, welche ausschließlich oder doch vorwiegend aus „Alizarin" bestehen, geben die „blaustichigsten" Roth und die schönsten „Rosa" und „Violett".

„Anthrapurpurin" liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbstichige als Flavopurpurin. Anthrapurpurin eignet sich mehr zum Färben als Flavopurpurin, da es den Schönungsoperationen besser widersteht; dagegen können mit ihm keine schönen Rosa und nur bräunliche Violett hergestellt werden.

Mit Flavopurpurin entstehen Farbtöne, welche gelbstichiger sind als die des Alizarins und des Anthrapurpurins. Flavopurpurin eignet sich besser zum Drucken, da es weniger starkes Dämpfen erfordert. Ist kein starkes Aviviren erforderlich, so leistet es auch in der Färberei gute Dienste.

Purpurin erzeugt mit Thonerdebeize ein feuriges Roth, doch ist dasselbe theurer und weniger echt, als das der isomeren Purpurine. Seines satten Chromlackes wegen findet es namentlich in der Baumwolldruckerei Anwendung.

In der Wollfärberei steigt der Consum der „Alizarine" in dem Maße, als gewisse Vorurtheile verschwinden und man die bei deren Anwendung auftretenden Schwierigkeiten zu bemeistern lernt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81230 vom 23. Februar 1894 (Höchst).

Auch in der Seidenfärberei wird Alizarin gebraucht.

Die Werthbestimmung der Handelsproducte geschieht am zuverlässigsten durch Vornahme geeigneter Färbeproben.

Substitutionsproducte des Alizarins und der Purpurine.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. haben Halogensubstitutionsproducte des Alizarins und der Purpurine dargestellt. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine verdünnte, heiße, wässerige Lösung von technischer Alizarinmonosulfosäure wird die Sulfogruppe abgespalten und durch die Halogengruppe verdrängt; z. B.[1])

$$C_{14}H_5O_2(OH)_2.SO_3H + 2Br + H_2O = HBr + H_2SO_4 + C_{14}H_5O_2(OH)_2Br.$$

Bromalizarin ist ein gelbes Pulver, das in Alkohol, Eisessig und Benzol schwer löslich ist. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in feinen, rothgelben, sternförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkte 245°; dessen Färbungen sind denen des Alizarins ähnlich, aber walk- und lichtechter. Das in analoger Weise erhaltene Chloralizarin gleicht dem Bromalizarin. Aus Toluol krystallisirt es in moosartig gruppirten, gelbrothen Nädelchen vom Schmelzpunkte 265 bis 267° und ist verschieden vom Diehl'schen Chloralizarin.

In analoger Weise[2]) entstehen aus Alizarindisulfosäure (des D. R.-P. Nr. 56 952) und der Anthrapurpurindisulfosäure Dichloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrapurpurin. Die Dichlorsubstitutionsproducte sind in kaltem Wasser leicht, die Dibromderivate kaum oder schwer löslich. Auf thonerdegebeizte Stoffe liefern sie orangerothe, braune oder krapprothe Lacke, mit Chrombeizen entstehen kupfer-, bordeauxrothe oder braune Töne. Näheres über die Anwendung dieser Producte speciell zum Färben thierischer Fasern enthält das D. R.-P Nr. 78 928 (Höchst).

Nitroderivate.

α-Nitroalizarin ist bereits von Perkin[3]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf acetylirtes Alizarin dargestellt und namentlich durch Schunck und Römer[4]) und neuerdings durch R. Brasch[5]) näher untersucht worden. Zur Darstellung im Großen eignet sich diese Methode nicht.

Es wird ferner erhalten, wenn Mono- oder Dibenzoylalizarin oder ein Gemisch beider mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt und das dabei

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77 179 vom 13. August 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 78 642 vom 27. Februar 1894; Zusatz D. R.-P. Nr. 77 179 (Höchst). — [3]) Journ. of the chem. soc. 1876, 2, 578. — [4]) Berl. Ber. 12, 586 (1879). — [5]) Ibid. 24, 1611 (1891).

entstandene Nitroderivat mit Alkalien verseift wird [1]). Alizarin, das in einer genügend SO_3-haltigen Schwefelsäure gelöst ist, verhält sich genau wie das benzoylirte Alizarin; beim Behandeln einer solchen Lösung mit der molecularen Menge Salpetersäure in der Kälte tritt eine NO_2-Gruppe ebenfalls in die α-Stellung ein [2]). Ebenso bildet sich die α-Nitroverbindung in glatter Weise durch Nitriren des Arsensäureesters in schwefelsaurer Lösung; z. B. [3]) 10 kg Alizarin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung 10 kg Arsensäure eingerührt. Unter guter Kühlung, so daß die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt, läßt man nun 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen. Nach einigen Stunden gießt man in kaltes Wasser, filtrirt ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, fällt kochend mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure aus und kocht so lange weiter, bis der Arsensäureester des α-Nitroalizarins vollständig zersetzt ist. Der abgeschiedene Farbstoff wird filtrirt und gewaschen.

Wird Alizarin durch analoge Oxyanthrachinone ersetzt, so erhält man die entsprechenden α-Nitroderivate.

Die Benzoylverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins lassen sich in ähnlicher Weise nitriren, wie die entsprechende Alizarinverbindung, und gehen dabei in die α-Nitroverbindungen des Anthra- bezw. Flavopurpurins über [4]).

α-Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in bräunlichgelben, vierseitig prismatischen, gerade abgestutzten Nadeln vom Schmelzpunkte 289° [5]). Es löst sich in Soda mit blaurother, in Ammoniak mit violettrother, in Natronlauge mit blauviolettter und in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe. Der Thonerdelack ist ziegelroth, der Chromlack braun.

α-Nitroflavopurpurin ist in Soda mit bräunlichoranger, in Ammoniak mit braunoranger, in Natronlauge mit blaurother und in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich und giebt einen scharlachrothen Thonerde- und einen braunen Chromlack.

α-Nitroanthrapurpurin löst sich in Soda und in Ammoniak mit himbeerrother, in Natronlauge mit rothviolettter und in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe. Der Thonerdelack ist bläulichroth, der Chromlack rothbraun.

Diese α-Nitroverbindungen gehen durch Reductionsmittel in die entsprechenden Amidoverbindungen über. Sie dienen als Farbstoffe und werden zur Darstellung von Chinolinderivaten benutzt.

α-Amidoalizarin kann z. B. durch Behandeln von in verdünntem Ammoniak suspendirtem α-Nitroalizarin mit Schwefelwasserstoff erhalten werden [6]). Es krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraunen Schuppen, die einen gelblichgrünen Metallglanz zeigen. Beim Erwärmen einer Lösung von α-Amidoalizarin, die viel überschüssige salpetrige Säure enthält, entsteht Pur-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 66811 vom 5. März 1892 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 74431 vom 21. August 1892 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 74598 vom 31. Januar 1893 (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld). — [4]) D. R.-P. Nr. 70515 vom 19. Juli 1892; Zus. zu Nr. 66811 (Höchst). — [5]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1611 (1891). — [6]) Derselbe, Ibid. 24, 1610 (1891).

purin [β-Amidoalizarin liefert unter ähnlichen Bedingungen, entgegen anderen Angaben [1]), kein Purpurin [2])]. Diazoalizarin scheint sich nicht mit Phenolen zu kuppeln.

Unter den Bezeichnungen Alizaringranat R (Höchst) und Alizarincardinal (Farbenfabriken Elberfeld) kommen pastenförmige Producte von rothbrauner Farbe in den Handel, welche aus α-Nitroalizarin durch Reduction gewonnen werden. Sie lassen sich zum Färben und Drucken verwenden. Der Thonerdelack ist violettroth, der Eisenlack stahlblau.

Mit Ameisensäure entsteht aus dem α-Nitroalizarin ein neuer Körper, welcher Thonerdebeizen orange, Eisen- und Chrombeizen braun färbt [3]).

Die α-Amidoverbindungen von Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin können mit Halogenalkylen am Stickstoff alkylirt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Beizen in bedeutend blaueren Tönen an als die Ausgangsproducte [D. R.-P. Nr. 75076 vom 25. Februar 1893; Engl. Pat. Nr. 7182, 1893; Französ. Pat. Nr. 229124 (Bayer)].

β-Nitroalizarin, das zuerst von Strobel (s. S. 1646) auf alizaringefärbtem Stoffe durch Einwirkung von salpetrigsauren Dämpfen erzeugte Nitroderivat läßt sich auf verschiedene Weise darstellen. Es entsteht durch Behandeln von trockenem Alizarin mit salpetriger Säure [4]) oder Dämpfen von Salpetersäure [5]); durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Auflösung bezw. Suspension von Alizarin in Eisessig, Petroleum, Nitrobenzol oder Aether [5]); durch Versetzen einer Schwefelsäure- oder Eisessiglösung von Alizarin mit Salpetersäure [5]) [6]); durch Nitriren des Alizarinborsäureesters [7]), und ist auch erhalten worden durch Kochen von Dinitro-m-Oxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge [8]).

Man verwendet zu dessen Herstellung ein reines, von Flavo- und Anthrapurpurin freies Alizarin, und behandelt dasselbe beispielsweise wie folgt.

Man löst 1 Thl. Alizarin in 20 Thln. Nitrobenzol, und leitet so lange salpetrige Säure ein, als letztere noch absorbirt wird. Oder:

10 Thle. fein gepulvertes und getrocknetes Alizarin werden in 100 Thln. Eisessig vertheilt und nach und nach mit 7 Thln. Salpetersäure von 42° B. versetzt. Unter gelinder Erwärmung bildet sich ein dicker, gelber, aus nadelförmigen Krystallen bestehender Brei. Man filtrirt, wäscht und löst in verdünnter Kalilauge unter Erwärmen auf. Beim Erkalten, oder rascher durch Hinzufügen von mehr Lauge, fällt die Kaliumverbindung des Nitroalizarins als purpurfarbener Niederschlag aus. Unangegriffenes Alizarin bleibt in der Mutterlauge. Der Niederschlag wird mit verdünnter Kalilauge ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt.

---

[1]) „Das Anthracen" von Auerbach, 1880, S. 152. — [2]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1610 (1891). — [3]) Prud'homme u. Rabaut, Bull. soc. chim. 9, 131 (1893). — [4]) Rosenstiehl, Compt. rend. 82, 1455. — [5]) Engl. Pat. vom 22. März 1876 (Caro); Berl. Ber. (1877), 1760. — [6]) E. Schunck u. Römer, Berl. Ber. (1879), 584. — [7]) D. R.-P. Nr. 74562 vom 31. Januar 1893 (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld). — [8]) Simon, Berl. Ber. 15, 693 (1882).

In einer emaillirten Marmitte, welche in einem Kühlgefäße placirt und mit Holzrührer, Deckel und Abzug versehen ist, werden 2 Thle. trockenes, gepulvertes Alizarin in 35 Thln. Ligroin suspendirt und im Verlaufe mehrerer Stunden unter fortwährendem Rühren mit 1,8 Thln. Salpetersäure von 45° B. versetzt. Die Zugabe der Salpetersäure erfolgt in kleinen Portionen und unter der Vorsicht, daß keine Temperaturerhöhung eintritt. Zur Beendigung der Reaction läßt man das Rührwerk noch ca. eine Stunde marschiren. Hierauf wird das Ligroin abgezogen, über Kalk destillirt und zu neuen Operationen verwendet. Man sammelt das rohe Nitroalizarin auf einem Filter, preßt und kocht den Rückstand mit $1^1/_4$ Thln. Natronlauge von 37° B. und 200 Thln. Wasser, fällt mit ca. $1^1/_4$ Thln. Schwefelsäure, filtrirt und stellt nach erfolgtem Auswaschen auf die gewünschte Concentration ein.

Der Alizarinborsäureester kann in gleicher Weise, wie der Arsensäureester (S. 1686), nitrirt werden, und liefert dabei quantitativ β-Nitroalizarin.

Flavo- und Anthrapurpurin gehen in Form ihrer Borsäureester unter denselben Bedingungen in die entsprechenden β-Nitroverbindungen über.

β-Nitroalizarin krystallisirt in orangegelben Nadeln, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen und unter theilweiser Zersetzung in gelben Blättchen sublimiren. Es löst sich in Benzol und Eisessig und in Alkalilauge mit purpurrother Farbe, und bildet den Hauptbestandtheil der im Handel unter den Bezeichnungen Alizarinorange A, Alizarinorange D (etwas röther als A), Alizarinorange M, Alizarin OR, Alizarin OG, Alizarin N sich vorfindenden Producte, die in der Regel eine hellgelbe, 20procentige Paste darstellen. Alizarinorange wird zum Färben und Drucken und zur Darstellung von Alizarinblau benutzt. Mit Thonerdebeize läßt sich ein Orange, mit Eisenbeize ein rothes Violett und mit Chrom ein helles Braunroth erzeugen. Besonders mit Thonerdekalkbeize wird ein lebhaftes und sehr licht- und seifenechtes Orangegelb erhalten.

Für die Zwecke der Wollfärberei und -druckerei empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Marken Alizarinorange W und Alizarinorange SW in Pulver (wasserlöslich, Natriumsalz), die für sich und in Mischung mit anderen Farben für Erzeugung von Braun, Olive u. s. w. mit Thonerdekalkbeize oder mit Chrombeize gebraucht werden.

Auch zum Färben und Drucken von Seide eignet sich dieser Farbstoff.

Unter der Bezeichnung Alizarinorange G wird von den Höchster Farbwerken ein Farbstoff in den Handel gebracht, der vorwiegend aus β-Nitroflavopurpurin besteht; das Handelsproduct stellt eine bräunlichorangegelbe Paste dar, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Natronlauge mit blutrother Farbe auflöst.

β-Amidoalizarin entsteht durch Reduction des β-Nitroalizarins in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, oder wenn man die Kaliumverbindung in Kalilauge suspendirt und dann mit Zinkstaub behandelt. Am besten gelingt die Reduction mit Schwefelammonium [1]).

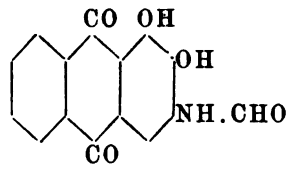
---

[1]) E. Schunck und H. Römer, Berl. Ber. 12, 588 (1879).

β-Amidoalizarin sublimirt in rothen Nadeln, löst sich in Alkohol mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber, in Kalilauge mit blauer Farbe.

Unter dem Namen „Alizarinmarron" bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Form einer dunkelrothbraunen 20 procentigen Paste einen Farbstoff in den Handel, dessen Darstellung und Zusammensetzung nicht näher bekannt ist, der nach den Einen im Wesentlichen aus β-Amidoalizarin bestehen soll, nach anderer Anschauung jedoch nicht als β-Amidoalizarin aufgefaßt werden kann[1]) und wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Amidoalizarine mit Amidopurpurin darstellt. Mit Thonerdebeize erhält man bordeauxfarbene Nüancen, mit Chrombeize tiefbraune Töne. Der Farbstoff eignet sich zum Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide für sich allein, oder in Verbindung mit Alizarinroth zum Nüanciren. Die erzeugten Lacke sind nicht ganz so echt, wie die der übrigen Alizarinfarben.

Wird β-Amidoalizarin mit Ameisensäure behandelt, so entsteht Dioxyanthrachinonformamid:



welches beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Alizarinblau übergeht[2]).

Nitropurpurin[3]) hat bis jetzt keine technische Anwendung gefunden.

Sulfosäuren.

Obgleich die Alizarinsulfosäure schon in den siebziger Jahren bekannt[4]), und deren technische Darstellung, wie diejenige von Purpurinsulfosäuren, damals vorübergehend versucht wurde[5]), haben diese Producte doch erst seit 1885 in der Wollfärberei Aufnahme gefunden. Diese Sulfosäuren werden durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die betreffenden Oxyanthrachinone dargestellt.

Andere Vorschläge zur Gewinnung solcher Sulfosäuren sind ohne praktische Verwerthung geblieben[6]).

---

[1]) Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 237 (1891). — [2]) Prud'homme u. Rabaut, Bull. soc. chim. 9, 131 (1893). — [3]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1615 (1891). — [4]) Gräbe u. Liebermann, Ann. 160, 144 (1871); v. Perger, Journ. f. prakt. Chem. 18 (N. F.), 173 (1878); Gräbe, Berl. Ber. 12, 571 (1879). — [5]) Oesterr. Alizarinfabrik-Gesellschaft Przibram u. Co., D. R.-P. Nr. 3565 vom 4. April 1878 (erloschen August 1879). — [6]) Prud'homme, D. R.-P. Nr. 15616 vom 28. Januar 1881 (erloschen Juni 1882).

Alizarin S oder Alizarin WS, Alizarinpulver W, Alizarin WSI (früher auch Alizarinkarmin) sind Handelsbezeichnungen für das Natriumsalz der Alizarinmonosulfosäure.

Alizarin 2S ist das Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfosäure und Alizarin 3S dasjenige der Flavopurpurinmonosulfosäure. Sie stellen orangefarbige Pulver dar, die sich in Wasser und Alkohol mit röthlichgelber Farbe lösen, und eignen sich, weil sie sehr egal ziehen und in Folge ihrer leichten Löslichkeit die Waare vollständig durchdringen, sehr gut für die Wollfärberei.

Mit Thonerdebeize giebt Alizarin S ein lebhaftes Scharlachroth, mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orangegelbe Töne erzeugen. Alizarin 2S liefert gelbstichigere, Alizarin 3S die gelbsten Nüancen. Sie färben auf Thonerde- und Chrombeize, ähnlich wie die unsulfirten Producte, nur in lebhafteren Tönen.

Ein neues Verfahren [1]) zum Färben der Wolle besteht darin, daß man dieselbe zuerst in saurem Bade mit den betreffenden Sulfosäuren färbt und dann nachträglich die mit der Faser bereits verbundenen Farbstoffe durch Behandlung mit geeigneten Metallsalzen in echte Farblacke überführt.

Beim Verschmelzen von Anthrachinon-α- bezw. β-Disulfosäure bilden sich Alizarinmonosulfosäuren [2]), welche gebeizte Wolle kräftig, jedoch in anderen Tönen, anfärben, als die durch directes Sulfiren von Alizarin entstehende Sulfosäure.

Ein Gemenge von zwei isomeren Alizarinmonosulfosäuren, welche mit den auf obigem Wege aus der Natronschmelze erhältlichen identisch sind, wird dargestellt durch Erhitzen von Alizarindisulfosäuren [3]) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 200° oder besser mit Schwefelsäure von 60° B. auf 160 bis 200° C. [4]). Die beiden isomeren Alizarindisulfosäuren entstehen, wenn man Alizarin oder Alizarinmonosulfosäure mit sulfirenden Mitteln, wie SO_3, am besten in Form von 20- bis 40 procentigem Oleum bei 180 bis 170° behandelt und den dabei entstehenden Schwefelsäureester der Sulfosäuren durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100° zersetzt.

Purpurinsulfosäure. Wird die aus Alizarin durch Sulfiren mit rauchender Schwefelsäure entstehende Alizarinsulfosäure in Schwefelsäure gelöst und mit Salpetersäure oder Nitraten behandelt, so geht sie glatt in Purpurinsulfosäure über [5]). Dabei ist es nicht nothwendig, die Alizarinsulfosäure zu isoliren; es kann ebenso gut das Sulfirungsgemisch verwendet werden.

Das Kaliumsalz der Purpurinsulfosäure bildet kleine, rothe Krystalle, die

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70861; D. R.-P. Nr. 86811 vom 30. Juli 1893; 2. Zus. Nr. 70861 (Höchst). — [2]) Perger, Journ. f. prakt. Chem. 18, 116; D. R.-P. Nr. 50164 (Farbenfabriken Elberfeld). — [3]) D. R.-P. Nr. 56952 vom 8. Mai 1890 (Farbenfabriken Elberfeld), erloschen September 1893. — [4]) D. R.-P. Nr. 56951 vom 8. Mai 1890 (Farbenfabriken Elberfeld), erloschen September 1893; R. A. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 234 (1891). — [5]) D. R.-P. Nr. 84774 vom 10. Mai 1895 (Höchst).

sich in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und mit gelbrother Farbe lösen. In verdünntem Alkali ist es mit rein rother Farbe löslich; ein Ueberschuß von Alkali fällt die Purpurinsulfosäure als schwer lösliches Alkalisalz. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder verdünnten Mineralsäuren unter Druck spaltet die Sulfosäure leicht die Sulfogruppe ab und liefert reines Purpurin. Auf Thonerdebeize färbt sie ein feuriges Roth, das viel blaustichiger ist, als die mit Alizarinsulfosäure erzeugte Färbung.

Unterwirft man Anthrapurpurinsulfosäure oder Flavopurpurinsulfosäure bezw. Anthrapurpurin oder Flavopurpurin derselben Reaction, so entstehen neue Farbstoffe[1]).

Die neue Sulfosäure aus Anthrapurpurinsulfosäure löst sich in Wasser mit rother, in verdünntem Alkali mit gelbstichig rother Farbe. Ueberschüssiges Alkali fällt ein schwer lösliches Alkalisalz. In saurem Bade färbt sie Wolle rothbraun; die saure Färbung läßt sich nachträglich mit Metallbeizen entwickeln.

Das entsprechende Flavopurpurinderivat ist in Wasser mit rother in verdünntem Alkali mit gelbrother Farbe löslich. Wolle wird in saurem Bade orange gefärbt; mit Thonerde vorgebeizt, entsteht ein blaustichiges Roth. Die saure Färbung geht durch Behandlung mit Fluorchrom in ein rothstichiges Violett über.

Behufs Gewinnung von Alizarinblausulfosäuren (s. S. 1740) haben sich die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. Verfahren zur Darstellung von Mononitroalizarin-α-monosulfosäure[2]) und Mononitroalizarin-β-monosulfosäure[3]) patentiren lassen. Durch Reduction entstehen die entsprechenden Amidoalizarinmonosulfosäuren.

Die α-Nitroalizarinsulfosäure bildet sich auch durch Benzoyliren der entsprechenden Alizarinsulfosäure, Nitriren und Verseifen der Nitrobenzoylalizarinsulfosäure[4]).

Eine α-Amidoalizarinsulfosäure erhalten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[5]) durch Behandeln von α-Amidoalizarin mit 10 bis 15 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt bei 100 bis 140°. In der ersten Phase bildet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches Zwischenproduct, vermuthlich von der Constitution eines Schwefelsäureäthers oder einer sulfaminartigen Verbindung, das beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Das Zwischenproduct braucht behufs Umwandlung in die Sulfosäure nicht isolirt zu werden.

Letztere stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit carmoisinrother Farbe löst; ihre alkalische Lösung fluorescirt schwach; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe. Sie färbt Wolle

---

[1]) D. R.-P. Nr. 86151 vom 2. August 1895; Zus. Nr. 84774 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 50164; R. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 233 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 50708; Zus. Nr. 50164. — [4]) D. R.-P. Nr. 74212 vom 5. Januar 1893; 2. Zus. Nr. 66811 (Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 82938 vom 1. December 1894 (Höchst).

in saurem Bade mit blaustichig rother, chromgebeizte Wolle mit prüneartiger Nüance. Die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nüancirt werden und liefert, z. B. mit Fluorchrom behandelt, ein reines Blau. Die mit Beizen entwickelten Färbungen zeigen in Licht- und Waschechtheit die Eigenschaften der Alizarinfarbstoffe.

Schwarze Farbstoffe, die nach Engelsing[1]) aus Nitro- und Amidoanthrachinon oder deren Sulfosäuren bezw. Salzen durch Erhitzen derselben für sich allein oder mit Schwefelsäure entstehen und die ohne Zweifel Gemische verschiedener Körper darstellen, haben keinen technischen Werth.

Das Gleiche ist zu sagen von einem Farbstoff, der nach Walder[2]) durch Behandeln von Anthrachinondisulfosäure mit Kaliumnitrit und darauf folgendes Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt werden kann, über dessen Zusammensetzung übrigens Näheres nicht bekannt geworden.

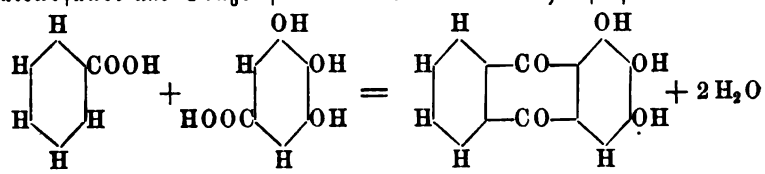
Sulfosäuren von Methyloxyanthrachinonderivaten entstehen, wenn die Methyloxyanthrachinone mit sulfirenden Agentien behandelt werden[3]).

Die Methyloxyanthrachinonderivate selbst werden gewonnen, indem man m-Oxy-o-Toluylsäuren ($OH:CH_3:COOH = 1:2:3$ und $1:4:5$) für sich oder ein Gemisch einer dieser Säuren mit gleichen Molecülen von m-Oxybenzoësäure oder symmetrischer Dioxybenzoësäure oder Gallussäure mit oder ohne Condensationsmittel (wie Chlorzink, Schwefelsäure ꝛc.) auf höhere Temperaturen erhitzt[4]).

Dimethyldioxyanthrachinon aus m-Oxy-o-Toluylsäure ($OH:CH_3:COOH = 1:2:3$) stellt schwach gelb gefärbte Nadeln dar; der Farbstoff aus $1:4:5$-m-Oxy-o-Toluylsäure und Gallussäure färbt gebeizte Stoffe braun an[4])

Die Sulfosäure des aus 1,2,3-m-Oxy-o-Toluylsäure und Gallussäure entstehenden Körpers giebt auf gebeizte Fasern gelbe bis schwarzbraune Töne[4]).

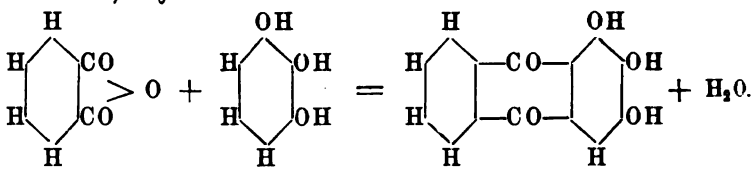
Anthragallol.. Dieses Trioxyanthrachinon, welches die drei Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung ($1:2:3$) enthält, ist bereits im Jahre 1877 von C. Seuberlich[5]) dargestellt worden. Es bildet sich durch Erhitzen von Gallussäure und Benzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure:



Benzoësäure Gallussäure Anthragallol.

[1]) D. R.-P. Nr. 26432 vom 25. August 1883 (erloschen Mai 1884); vergl. Ad. Claus, Berl. Ber. 15, 1521; C. Liebermann und A. Hagen, ibid. 15, 1801; C. Liebermann, ibid. 16, 56; Claus und Engelsing, ibid. 16, 902. — [2]) D. R.-P. Nr. 40388 vom 5. Januar 1887 (erloschen October 1888); Engl. Pat. Nr. 127 (1887); Chem.-Ztg. 1887, S. 1062 1198, 1530. — [3]) D. R.-P. Nr. 87620 vom 14. December 1894 (Kalle). — [4]) D. R.-P. Nr. 87620 vom 14. December 1894 (Kalle). — [5]) C. Seuberlich, Berl. Ber. 10, 38 (1877).

Ferner durch Erhitzen von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure und von Phtalsäureanhydrid, Gallussäure und Chlorzink:



Anthragallol ist in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff äußerst wenig löslich, besser in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe; durch Zusatz von Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Kali- und Natronlauge lösen es mit schön grüner Farbe, die bei Luftzutritt bald in Gelbbraun übergeht. Bei Luftabschluß erleidet es aber selbst beim Kochen keine Veränderung und Säuren fällen dann wieder unverändertes Anthragallol aus. Concentrirtes wässeriges Ammoniak löst es in der Kälte anfangs mit schmutziggrünlichbrauner Farbe, die aber bald, namentlich beim Erhitzen, in Blau übergeht. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelblaue Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren. Im Reagensrohr bis auf 290° erhitzt, sublimirt das Anthragallol in schön orangen Nadeln, ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 310° [1]).

Seit 1886 wird der Farbstoff von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Form einer braunen Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt unter der Bezeichnung „Anthracenbraun" in den Handel gebracht. Das künstliche Product enthält mehr oder weniger Rufigallussäure, ein ebenfalls beizenfärbendes Anthrachinonderivat.

Der Farbstoff findet in der Baumwollfärberei und -druckerei Anwendung auf Thonerde-, Eisen- und Chrombeizen für Herstellung von Braun, Olive und anderen Mischfarben.

Für die Zwecke der Wollfärberei empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Marken Anthracenbraun W, Anthracenbraun WR, Anthracenbraun WG und das wasserlösliche Anthracenbraun SW in Pulver (Natriumsalz). Es wird hier als Ersatz von Blauholz, Gelbholz ꝛc. zur Herstellung von Braun, Olive u. s. w. für sich und in Mischung mit anderen Alizarinfarbstoffen, namentlich in Verbindung mit Chrombeizen, gebraucht. Die so erzeugten Färbungen gehören zu den echtesten.

Auch zum Färben und Drucken von Seide eignet sich der Farbstoff; mit Thonerde- oder Chrombeize lassen sich sehr echte braune Töne erzeugen.

Methylanthragallole bilden sich in analoger Weise wie das Anthragallol selbst [2]).

---

[1]) E. L. Cahn, Berl. Ber. 19, 2335 (1886). — [2]) Derselbe, ibid. 19, 2333 (1886); H. Wende, ibid. 20, 867 (1887); W. Birukoff, ibid. 20, 870 (1887).

Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinone.

Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon bezw. seine Derivate, speciell die Oxyanthrachinone, ist mit verschiedenen Mitteln zu bewerkstelligen:

1) Durch Behandlung in schwefelsaurer Lösung mit geeigneten Oxydationsmitteln, wie Braunstein.
2) Durch Versetzen mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäureanhydrid oder von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure bei relativ niedriger Temperatur.
3) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur.
4) Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure.
5) Durch den mittelst des elektrischen Stromes erzeugten Sauerstoff.
6) Durch Anwendung von Ueberchlorsäure oder ihrer Salze.
7) Unter Benutzung von Persulfaten.

Behandelt man Oxyanthrachinone beispielsweise mit rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper ein, und zwar vorzugsweise in die Parastellungen des nicht substituirten Kernes. Aus Alizarin entsteht ein Tetraoxyanthrachinon[1]), das mit Liebermann's Chinalizarin identisch ist[2]). Es bildet sich zuerst ein neutraler Schwefelsäureäther:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>SO_2$$

der durch Alkalilauge in den auch in verdünnten Säuren löslichen sauren Schwefelsäureäther

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}-OSO_3H\\-OH\end{matrix}$$

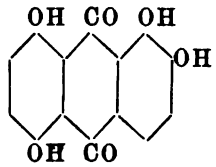
umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Säuren wird aus letzterem unter Abspaltung von Schwefelsäure das neue Hydroxylderivat

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2(OH)_2$$

gebildet[3]), das, wie alle auf analoge Weise entstandenen Körper, als ein Derivat des Chinizarins aufzufassen ist und dem folgende Constitutionsformel zukommt:

---

[1]) Gattermann, Chem.-Ztg. 1891, S. 150; R. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 232 (1891); C. Gräbe, Berl. Ber. 23, 3739 (1890). — [2]) Liebermann u. Wense, Ann. 240, 297 (1887). — [3]) Rob. E. Schmidt Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 239 (1891).



Alizarinbordeaux.

Alizarinbordeaux kann auf nachstehend beschriebene Weise dargestellt werden [1]).

10 kg gemahlenes, scharf getrocknetes Alizarin werden unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man hält das Gemisch während 24 bis 48 Stunden auf 35 bis 40° C., bis eine in Eiswasser gegossene Probe beim sofortigen Uebersättigen mit Natronlauge eine gelbrothe Lösung giebt. Darauf gießt man das Reactionsgemisch in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. oder Monohydrat, und diese Mischung auf Eis. Es scheidet sich ein rothgelber Niederschlag ab, der abfiltrirt wird und ein neues Alizarinderivat darstellt. Dasselbe kann direct zum Färben verwendet oder durch weitere Behandlung in andere neue Alizarinderivate übergeführt werden.

Zur Reindarstellung behandelt man das Rohproduct mit Nitrobenzol in der Kälte, worin es sich leicht löst; auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich theilweise wieder aus und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Gestalt orangefarbener Blättchen rein erhalten, die bei 225 bis 230° schmelzen und den neutralen Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux darstellen:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>SO_2.$$

Löst man dieses erste Einwirkungsproduct in Natronlauge auf, säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte an unter Vermeidung eines zu großen Säureüberschusses, so erhält man eine klare, rothbraune Lösung, welche beim Kochen einen reichlichen Niederschlag eines neuen Productes abscheidet, das durch Filtriren und Waschen isolirt werden kann. Zur Reinigung destillirt man es aus kleinen, dünnwandigen Retorten, und krystallisirt aus Eisessig oder besser Nitrobenzol um.

Anstatt die Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte mit Alkalien zu behandeln, können sie auch durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° B. auf 160 bis 180° C. in die neuen Farbstoffe übergeführt werden [2]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 60855 vom 8. Mai 1890 (Bayer); Amerik. Pat. Nr. 446893; Engl. Pat. Nr. 8725 (1890); Französ. Pat. Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 62531 vom 26. Juli 1890 (Bayer).

Alizarinbordeaux bildet prächtig granatrothe Krystallnadeln, die bei 290° noch nicht schmelzen; es löst sich in Natronlauge mit rothvioletter Farbe, die wenig von derjenigen einer Alizarinlösung verschieden ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett.

Auf Thonerdebeizen erzeugt es bordeauxrothe, auf Chrombeizen sehr schöne violettblaue und auf Eisenbeizen blauviolette Töne.

Das Handelsproduct, Alizarinbordeaux B, stellt eine braunrothe Paste dar, die in der Baumwollfärberei und Druckerei in Verbindung mit Aluminium- und Chrombeizen, in der Wollfärberei namentlich mit Chrombeizen Anwendung findet. Die erzeugten Färbungen sind sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

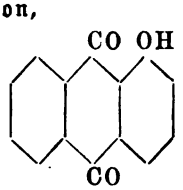
Auch auf Seide kann Alizarinbordeaux mittelst Thonerde- und Chrombeizen fixirt werden.

In ganz analoger Weise lassen sich auch Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin und Anthragallol in neue Farbstoffe (Pentaoxyanthrachinone: Purpurinbordeaux, Flavopurpurinbordeaux, Anthrapurpurinbordeaux und Anthragallolbordeaux) überführen. Es entstehen zunächst die Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte, welche durch Erhitzen mit Säuren oder kochendes Ausfällen aus der alkalischen Lösung in diese selbst übergehen.

Die so erhaltenen neuen Endproducte unterscheiden sich bezüglich Färbung und Lösung in concentrirter Schwefelsäure in gleicher Art von den Ausgangsproducten, wie das aus Alizarin entstehende Alizarinbordeaux von Alizarin.

Eine große Zahl anderer Oxyanthrachinone verhält sich analog. Dabei ist es gleichgültig, ob die letzteren Farbstoffe sind oder nicht; Bedingung ist nur, daß dieselben eine OH-Gruppe in Orthostellung zu einer der beiden CO-Gruppen des Anthrachinonmolecüls enthalten.

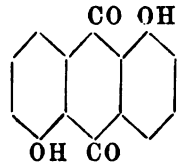
Erythroxyanthrachinon,



liefert einen Farbstoff, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe und charakteristischer rother Fluorescenz auflöst. In Sodalösung entsteht eine weinrothe, in Ammoniak eine blaurothe Lösung. Die röthlichgelbe Eisessiglösung desselben zeigt ein charakteristisches Spectrum. Er färbt auf Thonerdebeizen violett, auf Chrombeizen violettblau [1]).

Anthrarufinbordeaux, ein Trioxyanthrachinon, bildet sich aus Anthrarufin (Di-o-oxyanthrachinon):

[1]) D. R.-P. Nr. 67063 vom 11. März 1891; 5. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564.



und löst sich in Natronlauge mit rothviolettem, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz. Thonerdebeizen werden schön bläulich, Chrombeizen violett angefärbt [1]).

Aus Oxychrysazin entsteht ein Farbstoff (Tetraoxyanthrachinon), der sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in Soda mit violettrother Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge zur Sodalösung bewirkt einen Farbenumschlag in Blauviolett. In Ammoniak ist der Körper mit violetter, in Eisessig mit braungelber Farbe löslich. Thonerdegebeizte Wolle wird bordeauxroth, chromgebeizte violett angefärbt [2]).

Das aus Chinizarin sich bildende Product scheint mit dem Alizarinbordeaux identisch zu sein [3]).

Purpuroxanthin geht in Purpurinbordeaux über [3]).

Unterwirft man die Bordeaux aus Alizarin bezw. Chinizarin oder Purpurin bezw. Purpuroxanthin der Einwirkung von Schwefelsäure bezw. hochprocentigem Oleum unter den üblichen Bedingungen, so erhält man ein Hexaoxyanthrachinon, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure in dicken Schichten violettroth, in dünnen Schichten blauviolett erscheint und intensiv rothe Fluorescenz zeigt.

Auf Zusatz von Natronlauge zur violetten Sodalösung scheidet sich an der Luft ein blauer Niederschlag ab.

Das Absorptionsspectrum der schwefelsauren Lösung zeigt gegenüber demjenigen des Alizarincyanins R (s. S. 1706) sehr charakteristische Unterschiede. Aus Eisessig krystallisirt der neue Körper in prachtvollen Nadeln mit grünem Reflex. Auf Beizen giebt er ähnliche, aber etwas röthere Töne als das Alizarincyanin R.

Bei Anwendung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure kann man die Darstellung des Hexaoxyanthrachinons mit der Darstellung des Bordeaux verbinden bezw. direct vom Alizarin (oder Purpurin ꝛc.) aus, ohne Isolirung des Bordeaux, zum Endproduct gelangen [4]).

An Stelle der Bordeaux kann man auch deren Sulfosäuren (D. R.-P. Nr. 63692) verwenden.

---

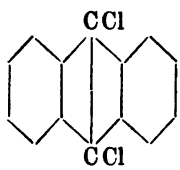
[1]) D. R.-P. Nr. 67061 vom 8. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 67063 vom 11. März 1891; 5. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564. — [3]) D. R.-P. Nr. 63693 vom 5. October 1890; 3. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712 1890; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206564. — [4]) D. R.-P. Nr. 64418 vom 5. October 1890 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1892; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206514.

Das gleiche Hexaoxyanthrachinon kann auch durch Behandlung des Anthrachinons mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid [1]) erhalten werden, oder aus Anthrachryson [2]) und hochprocentigem Oleum [3]). In letzterem Falle ist es nicht erst nothwendig, das Anthrachryson zu isoliren; man kann das aus 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure und Schwefelsäure erhaltene Reactionsgemisch oder die Dioxybenzoësäure selbst der Einwirkung von hochprocentigem Oleum unterwerfen [4])

Es bildet sich auch beim Erhitzen von Diamidoanthrachryson mit kohlensauren oder fixen Alkalien [5]).

Auch Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin, Cyanin R, s. S. 1706) wird durch Schwefelsäureanhydrid äußerst schnell und glatt in den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons übergeführt [6]).

Nicht nur Anthrachinon und Oxyanthrachinone, sondern auch andere Anthracenderivate lassen sich in hydroxylreiche Verbindungen überführen. Aus Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209°:



und dem entsprechenden Dibromanthracen (Schmelzp. 221°) entstehen Farbstoffe, welche dem beschriebenen Hexaoxyanthrachinon sehr ähnlich sind [7]).

Die wichtigen Eigenschaften dieser Farbstoffe, sowie derjenigen, welche sich von Tribromanthracen (Schmelzp. 160°), Tetrabromanthracen (Schmelzp. 254°), Dibromanthracentetrabromid (Schmelzp. 170 bis 180°), β-Dibromanthrachinon (Schmelzp. 265°) und Anthranol herleiten [8]), sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 65182 vom 5. October 1890; Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 164, 109. — [3]) D. R.-P. Nr. 65375 vom 23. März 1891; 2. Zus. zu Nr. 64418; A. Pat. Nr. 503295; Engl. Pat. Nr. 13677, 1891; Franz. Pat. 7. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 65453 vom 22. October 1891; 3. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 81742 vom 11. Januar 1895; Zus. zu Nr. 75490 (Höchst). — [6]) D. R.-P. Nr. 69388 vom 20. Januar 1892; 5. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [7]) D. R.-P. Nr. 68775 vom 27. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 1883, 1891; Franz. Pat. 5. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [8]) D. R.-P. Nr. 69835 vom 26. Februar 1891; 6. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer).

	I. Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64 418	II. Farbstoff aus Dichloranthracen und Schwefelsäureanhydrid	III. Farbstoff aus Dibromanthracen und Schwefelsäureanhydrid
In Sodalösung	mit bläulichrother Farbe löslich	mit violettrother Farbe löslich	mit violetter Farbe löslich
Lösung in Ammoniak	blauroth, wird an der Luft blauer	violettroth, wird an der Luft blauer	violett, wird an der Luft blauer
Lösung in Natronlauge	violett, an der Luft Abscheidung eines blauen Niederschlages	rothviolett, an der Luft Abscheidung eines blauvioletten Niederschlages	violett, an der Luft Abscheidung eines blauen Niederschlages
Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure	violett, in dünnen Schichten blauer; stark rothe Fluorescenz, charakteristisches, scharfes Absorptionsspectrum	violett, stark rothe Fluorescenz, Spectrum genau wie das von I.	blauroth, schwächere rothe Fluorescenz, Spectrum wie das von I., nur schwächer
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	violett	rothviolett	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	blau	violettblau	blau

Farbstoff aus:	Lösung in Natronlauge	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle
Tribromanthracen	blauviolett	violett, keine Fluorescenz	violett	blau
Tetrabromanthracen	violettblau	violettblau, keine Fluorescenz	violett	blau
Dibromanthracentetrabromid	schmutzigviolettblau	violettblau, keine Fluorescenz	violett	blau
β-Dibromanthrachinon	violettblau	blauviolett, keine Fluorescenz	violett	blau
Anthranol	schmutzigviolett	mißfarbig violett, rothe Fluorescenz	violett	blau

Ersetzt man in obigem Beispiel das Alizarin durch Flavopurpurin oder Anthrapurpurin oder durch die entsprechenden Bordeaux [1]) oder deren Sulfosäuren [2]), so gelangt man zu neuen, vom Hexaoxyanthrachinon verschiedenen Producten.

Der Farbstoff aus Flavopurpurin (bezw. aus Flavopurpurinbordeaux) löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothviolettem, in Sodalösung mit fuchsinrother Farbe. Versetzt man letztere mit Natronlauge, so wird die Farbe wenig verändert, an der Luft findet Abscheidung eines blauen Niederschlages statt.

Das Anthrapurpurinderivat giebt in concentrirter Schwefelsäure eine rothviolette, in Sodalösung eine kirschrothe Lösung; auf Zusatz von Natronlauge wird die letztere violett und scheidet an der Luft einen blauen Niederschlag ab [3]).

Das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure und Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon [4]) giebt beim Behandeln mit Oleum von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 30° während ca. 12 Stunden einen sehr unbeständigen beizenfärbenden Schwefelsäureäther, aus welchem in bekannter Weise der Farbstoff selbst erhalten wird [5]).

---

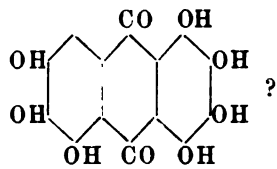
[1]) D. R.-P. Nr. 60855. — [2]) D. R.-P. Nr. 63692. — [3]) D. R.-P. Nr. 64418. — [4]) Berl. Ber. 19, 751. — [5]) D. R.-P. Nr. 69013 vom 8. November 1891; 6. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 21717, 1891; Franz. Pat. 8. Zus. zu Nr. 206564.

Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin (Hexaoxyanthrachinon), Verbindungen, welche durch gemäßigte Oxydation von Flavo- oder Anthrapurpurin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Schwefelsäure entstehen (s. S. 1706), können durch Behandlung mit Oleum in beizenfärbende Schwefelsäureäther neuer Oxyanthrachinone übergeführt werden, aus denen nach bekanntem Verfahren die entsprechenden „Bordeaux" zu erhalten sind [1]).

Oxyflavopurpurinbordeaux löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung mit Ammoniak ist kirschroth, in Natronlauge violettroth. Thonerdebeizen werden blauroth, Chrombeizen violettroth angefärbt.

Oxyanthrapurpurinbordeaux ist dem vorigen ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Farbe der Lösungen sowohl, als die damit erzielten Färbungen blauer sind, als die mit Oxyflavopurpurin erhaltenen.

Aus Ruffigallussäure entsteht ein Heptaoxyanthrachinon [2]):



Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon und seine Derivate durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur ist von beschränkter Anwendung, weil bei der hohen Temperatur sich bereits zerstörende Wirkung geltend macht. Das Versagen der Reaction ist in vielen Fällen darauf zurückzuführen, daß die concentrirte Schwefelsäure erst bei solchen Temperaturen hydroxylirend wirkt, bei welchen auch gleichzeitig schon Zersetzung eintritt. Diese Methode ist einer viel größeren Ausdehnung fähig, wenn sie in Gegenwart von Borsäure ausgeführt wird. Die letztere wirkt in der Weise, daß sie die bereits vorhandenen, sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterisirt und daher die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen schon stark in Action tretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure schützt, denn die sich bildenden Borsäureester sind auch bei noch wesentlich höheren Temperaturen beständig.

So kann das oben beschriebene Hexaoxyanthrachinon durch Erhitzen des Anthrachrysons mit concentrirter Schwefelsäure allein auf höhere Temperatur nicht in zufriedenstellender Weise dargestellt werden; giebt man jedoch Borsäure hinzu, so läßt es sich glatt in den Farbstoff überführen [3]).

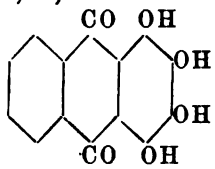
Mit gleichem Erfolge lassen sich auch anstatt Anthrachryson andere Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen auf beide Benzolkerne

---

[1]) D. R.-P. Nr. 67061 vom 8. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 62531 vom 26. Juli 1890; Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564. — [3]) D. R.-P. Nr. 81481 vom 19. December 1893 (Bayer).

vertheilt enthalten, wie Anthrarufin, Oxychrysazin, Anthraflavinsäure (oder das directe Condensationsproduct von m-Oxybenzoësäure, das zum großen Theil aus Anthraflavinsäure besteht), ferner die beiden Trioxyanthrachinone, welche durch Condensation von einem Molecül m-Oxybenzoësäure mit einem Molecül symmetrischer Dioxybenzoësäure sich bilden, sowie die Sulfosäuren dieser Oxyanthrachinone oder die ihnen zu Grunde liegenden Oxybenzoësäuren mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure in Farbstoffe überführen [1]).

Anthrachinon geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure zunächst in Chinizarin, dann in Purpurin über [2]); Anthragallol giebt das gleiche Tetraoxyanthrachinon:



das auch aus Amidopurpurin (durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch die OH-Gruppe) erhalten werden kann und thonerdegebeizte Baumwolle in Bordeauxtönen färbt [3]); aus Rufigallussäure entsteht ein in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Product. Die beiden letzten Processe verlaufen bei etwas niedriger Temperatur und in etwas kürzerer Zeit, wenn man der Schmelze Salpetersäure, salpetrige Säure oder deren Salze zuführt.

Außer dem bereits erwähnten „Alizarinbordeaux B" kommen noch andere, ihm verwandte Verbindungen als Alizarinbordeaux „G", „BD", „GG", „GD", „GDD" in den Handel, die vorzugsweise in Form ihrer Chromlacke in der Wollfärberei Anwendung finden.

Bromalizarinbordeaux. Behandelt man an Stelle von Alizarin dessen Bromsubstitutionsproducte, z. B. Monobromalizarin, mit Schwefelsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 60855, so entsteht Bromalizarinbordeaux, ein Körper, der dem Alizarinbordeaux sehr ähnlich ist und thonerdegebeizte Wolle bordeauxroth, chromgebeizte violettblau anfärbt [4]).

Beim Erhitzen von Dibromanthrachryson [5]) mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bildet sich ein neuer Farbstoff, der chromirte Wolle intensiv blau färbt. Es werden hierbei, unter Eliminirung von einem Atom Brom als Bromwasserstoff, weitere Hydroxylgruppen in das Dibromanthrachryson eingeführt [6]).

α-Nitroalizarinbordeaux kann durch Nitriren des Arsensäureesters in schwefelsaurer Lösung erhalten werden [7]). Es löst sich in Sodalösung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81959 vom 24. December 1893; 1. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 81960 vom 28. December 1893; 2. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 86968 vom 7. Juli 1895; 5. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 81965 vom 18. August 1894; 7. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 78642. — [6]) D. R.-P. Nr. 81962 vom 14. August 1894; 4. Zus. zu Nr. 81481. — [7]) D. R.-P. Nr. 74598 vom 31. Januar 1893 (Bayer).

mit rothviolettem, in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauvioletter und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt mit Thonerdebeizen bordeauxroth und auf Chrombeizen violett.

β-Nitroalizarinbordeaux wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Borsäureester des Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung gebildet [1]).

Läßt man auf Alizarinbordeaux, am besten in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Eisessig, Salpetersäure einwirken, so entsteht ein Nitroderivat, das sich von der Muttersubstanz genau so unterscheidet, wie das β-Nitroalizarin vom Alizarin. Es färbt Thonerdebeizen ziegelroth an und geht durch Reductionsmittel in ein Amidoderivat über [2]).

Alizarinbordeauxsulfosäure [3]). 10 kg trockenes Alizarinbordeaux werden mit 40 kg Oleum von 20 Proc. SO_3-Gehalt so lange auf 100 bis 120° erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Durch Eingießen in 500 Liter Wasser und Aussalzen wird die Sulfosäure abgeschieden. Sie ist in Wasser leicht löslich; ihre Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau gefärbt. Die mit derselben auf gebeizter Wolle erzeugten Färbungen sind blauer und klarer, als die entsprechenden, mit Alizarinbordeaux hervorgebrachten.

Anstatt vom Alizarinbordeaux auszugehen, kann man auch direct das nach D. R.-P. Nr. 60855 erhaltene Reactionsgemisch mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 120° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzen. Man gießt alsdann die Schmelze in Wasser, kocht auf zur Zersetzung des gebildeten Schwefelsäureäthers der Alizarinbordeauxsulfosäure und salzt dieselbe nach dem Erkalten am besten mit Chlorkalium aus.

Unter analogen Bedingungen liefern Purpurin-, Anthrapurpurin- und Flavopurpurin-Bordeaux Farbstoffe, die sich gegenüber den Bordeaux durch ihre Wasserlöslichkeit und den blaueren Ton der damit erzeugten Färbungen auszeichnen.

Nach einer anderen Darstellungsart behandelt man die Sulfosäuren des Alizarins, Purpurins, Flavo- und Anthrapurpurins mit rauchender Schwefelsäure und verseift die entstandenen Schwefelsäureäther der entsprechenden Bordeauxsulfosäuren.

Die Sulfosäuren der Alizarinbordeaux entstehen ebenfalls, wenn die letzteren in alkalischer Lösung bei Gegenwart eines Salzes der schwefligen Säure mit Salzen der Ueberschwefelsäure behandelt werden [4]).

Die Bordeauxsulfosäuren gehen beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder Schwefelsäure von 60° B. auf 180 bis 200° in die entsprechenden Bordeaux über.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74562 vom 31. Januar 1893 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 58460 vom 10. Juni 1890 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 8725, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564; Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 241 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 63692 vom 26. Juli 1890; 2. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Patent Nr. 12715, 1892; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564. — [4]) D. R.-P. Nr. 82346.

Alizarincyanine.

Behandelt man Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein, Arsensäure [1]), d. h. wendet man auf Alizarinbordeaux diejenige Reaction an, welche zur Darstellung von Purpurin aus Alizarin dient, und zersetzt das zunächst gebildete Product durch Erhitzen mit Wasser, so lassen sich je nach der Höhe der Temperatur und den angewendeten Mengenverhältnissen der Ingredientien verschiedene Körper erhalten, die zwei auf einander folgende Oxydationsstufen des Alizarinbordeaux darstellen und sich scharf durch das Absorptionsspectrum ihrer schwefelsauren Lösung unterscheiden. Einem jeden von ihnen entspricht ein sogenanntes Zwischenproduct [2]).

Bei gemäßigter Oxydation entsteht ein Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin, das auch durch analoge Behandlung von Anthrarufin erhältlich ist) [3]). Wird Pentacyanin weiter in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder direct das Alizarinbordeaux energischer und bei etwas höherer Temperatur behandelt, so bildet sich ein Hexaoxyanthrachinon (Alizarinhexacyanin, das auch aus Isoanthraflavinsäure, Oxyanthrapurpurin oder Anthrapurpurin entsteht) [3]) und neben diesem ein isomeres Hexaoxyanthrachinon, das mit dem früher beschriebenen (D. R.-P. Nr. 64 418, S. 1698) identisch und auch durch Oxydation von Anthraflavinsäure, Oxyflavopurpurin oder Flavopurpurin darzustellen ist [4]).

Pentaoxyanthrachinon (1, 2, 4, 5, 8), verschieden von demjenigen, welches durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Purpurin entsteht (D. R.-P. Nr. 60 855, S. 1697), kann z. B. in folgender Art dargestellt werden [5]). 10 kg trockenes und gepulvertes Alizarinbordeaux werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und zu dieser Lösung unter beständigem, gutem Umrühren allmälig 12 kg fein gepulverter Braunstein 70 Proc. zugegeben. Unter Erwärmen geht die Farbe der schwefelsauren Lösung von Violett in Blau über; die Reaction ist beendet, wenn sich die Farbe dieser Lösung bei längerer Einwirkung, bezw. Erhitzen bis 100° nicht mehr ändert.

Man gießt das Reactionsgemisch in Wasser, kocht auf, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in heißer, verdünnter Natronlauge, filtrirt die alkalische Lösung und fällt im Filtrat den Farbstoff mit Säure aus.

Dasselbe Pentaoxyanthrachinon entsteht aus Purpurin-Bordeaux durch die gleiche Reaction [6]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 62018 vom 12. Juni 1890; Amer. Pat. Nr. 446892; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer); D. R.-P. Nr. 66153 vom 21. Februar 1891; 4. Zus. zum D. R.-P. Nr. 62018; Amer. Pat. Nr. 506265; Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 62505. — [3]) D. R.-P. Nr. 69842 vom 23. Januar 1892; 8. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer); Amer. Pat. Nr. 506265; Engl. Pat. Nr. 1157, 1892; Franz. Pat. Nr. 219069. — [4]) D. R.-P. Nr. 69842. — [5]) D. R.-P. Nr. 62018. — [6]) D. R.-P. Nr. 62506 vom 5. October 1890; 3. Zus. zu Nr. 62018.

Das neue Product, das unter der Bezeichnung Alizarincyanin R in den Handel kommt, löst sich in Eisessig mit prachtvoll gelbrother Farbe und moosgrüner Fluorescenz und krystallisirt daraus in langen, dunklen Nadeln mit grünem Reflex, welche Essigsäure enthalten und beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Die Lösung in Alkohol ist etwas blauer und fluorescirt ebenfalls; der Farbstoff krystallisirt daraus in schwarzbraunen, stark glänzenden flachen Nadeln. Die Lösung in Alkalien ist blau mit einem Stich ins Violette, diejenige in concentrirter Schwefelsäure rein blau und zeigt prachtvoll rothe Fluorescenz.

Alizarincyanin R erzeugt auf Thonerdebeizen ein schönes Violett, auf Chrombeizen ein grünstichiges Blau.

Läßt man die Temperatur des Reactionsgemisches 30° C. nicht übersteigen und gießt dasselbe, nachdem eine mit concentrirter Schwefelsäure verdünnte Probe im durchfallenden Licht nicht mehr violett, sondern rein blau erscheint, auf Eis, so scheidet sich das Zwischenproduct in dunkelvioletten Flocken ab, die abfiltrirt und mit Eiswasser gewaschen werden können. Dieselben sind mit violetter Farbe in Wasser löslich; beim Kochen dieser Lösung für sich oder unter Zusatz von Säuren bildet sich Alizarincyanin. Die schwefelsaure Lösung des Zwischenproductes besitzt nicht die für das Alizarincyanin R charakteristische zinnoberrothe Fluorescenz. Thonerdegebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte blau angefärbt.

Werden Flavopurpurinbordeaux und Anthrapurpurinbordeaux in ähnlicher Weise mit Braunstein oxydirt [1]), so entstehen auch hierbei zunächst Zwischenproducte, welche bei weiterer Behandlung in die Farbstoffe übergehen.

Anthrapurpurincyanin giebt auf Chrombeize grünstichigere Töne als Alizarincyanin und ähnlich verhält sich das Flavopurpurincyanin. Die Lösungen der beiden Farbstoffe in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure sind blau gefärbt; die Schwefelsäurelösungen zeigen die für die Cyanine charakteristische rothe Fluorescenz.

Die Oxydation von Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin zu Alizarincyaninen vollzieht sich erheblich besser und glatter, wenn man die Arsensäureester dieser Farbstoffe anwendet [2]). Diese letzteren bilden sich, wenn man die Lösung der betreffenden Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure mit trockener Arsensäure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Oxydation der an Arsensäure gebundenen Farbstoffe verläuft langsamer und stetiger als diejenige der freien Farbstoffe und ist daher auch besser zu leiten.

Die Darstellung von Oxyflavo- bezw. Oxyanthrapurpurin und ihre Ueberführung in die Cyanine kann zu einer einzigen Operation vereinigt werden [3]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 62504 vom 26. Juli 1890; Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. 2. Zus. zu Nr. 206564; siehe auch D. R.-P. Nr. 62505. — [2]) D. R.-P. Nr. 69933 vom 6. Febr. 1892; 9. Zus. zu Nr. 62018. — [3]) D. R.-P. Nr. 69842.

Die Oxydation der verschiedenen Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone kann entweder bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vorgenommen werden. Bei Anwendung von niedrigen Temperaturen ist es nothwendig, eine etwas größere Menge des Oxydationsmittels anzuwenden. Ferner ist es sehr vortheilhaft, die Reaction bei Gegenwart einer großen Menge (z. B. 30 bis 40 Theilen) concentrirter Schwefelsäure auszuführen. In allen Fällen ist es empfehlenswerth, den Gang der Reaction durch spectroskopische Untersuchung von aufgearbeiteten und in concentrirter Schwefelsäure gelösten Proben zu controliren und so den Endpunkt der Reaction festzustellen [1]).

Das oben erwähnte Alizarinhexacyanin läßt sich von seinen Isomeren durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, in welchem ersteres leichter löslich ist, oder durch Ueberführung in die Hexaacetylderivate und Behandeln dieser mit Aceton trennen. Einige charakteristische Eigenschaften desselben sind aus umstehender Zusammenstellung ersichtlich.

Die Bildung von Cyaninen kann auch mit Hülfe des bei der Elektrolyse gewisser Lösungsmittel-frei werdenden Sauerstoffs erfolgen [2]). So geht Alizarinbordeaux, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch den elektrischen Strom am besten bei 20 bis 50° glatt in Alizarinpentacyanin und letzteres dann weiter in Hexaoxyanthrachinone über.

Anthrachinon, Alizarin, Purpurin und Flavopurpurin liefern hierbei Hexaoxyanthrachinon (des D. R.-P. Nr. 64418); Anthrapurpurin giebt Alizarinhexacyanin (des D. R.-P. Nr. 66153).

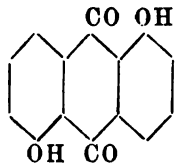
Während für die Oxydation des Alizarinbordeaux Schwefelsäure von 66° genügt, ist für die anderen eben genannten Verbindungen die Anwendung schwach rauchender Schwefelsäure zu empfehlen. Dabei tritt gleichzeitig Sulfirung ein. Durch Erhitzen der Sulfosäuren mit Schwefelsäure von 60° B. auf 150 bis 170° können die Sulfogruppen abgespalten und die entsprechenden Alizarincyanine erhalten werden.

Als weiteres Oxydationsmittel, das allgemeinerer Anwendung als Braunstein und Arsensäure fähig ist, erweist sich die Ueberchlorsäure [3]), deren Einwirkung auf Anthrachinon oder dessen Derivate der des mittels des elektrischen Stromes erzeugten Sauerstoffs äußerst ähnlich ist. Anthrachryson giebt als Hauptproduct Hexaoxyanthrachinon; Anthrachinon liefert neben anderem Chinizarin, das jedoch bald weiter hydroxylirt wird. Als Endproduct entsteht Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, die in bekannter Weise weiter zu verarbeiten ist. Alizarin geht in Hexaoxyanthrachinon über.

Anthrachinon und Derivate (auch Sulfosäuren) derselben, die schon OH-Gruppen im Molecül enthalten, lassen sich auch durch Einwirkung von Persulfaten in schwefelsaurer Lösung hydroxyliren. Die hydroxylreicheren Verbindungen bilden sich dabei immer in Form ihrer Schwefelsäureester, die sich durch Erhitzen mit mäßig concentrirter Schwefelsäure in die Polyoxyanthra-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 69842. — [2]) D. R.-P. Nr. 74353 vom 19. Juni 1892; 12. Zus. zu Nr. 62018. — [3]) D. R.-P. Nr. 86969 vom 21. Juli 1895; 13. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer).



und löst sich in Natronlauge mit rothviolettem, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz. Thonerdebeizen werden schön bläulich, Chrombeizen violett angefärbt [1]).

Aus Oxychrysazin entsteht ein Farbstoff (Tetraoxyanthrachinon), der sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in Soda mit violettrother Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge zur Sodalösung bewirkt einen Farbenumschlag in Blauviolett. In Ammoniak ist der Körper mit violetter, in Eisessig mit braungelber Farbe löslich. Thonerdegebeizte Wolle wird bordeauxroth, chromgebeizte violett angefärbt [2]).

Das aus Chinizarin sich bildende Product scheint mit dem Alizarinbordeaux identisch zu sein [3]).

Purpuroxanthin geht in Purpurinbordeaux über [3]).

Unterwirft man die Bordeaux aus Alizarin bezw. Chinizarin oder Purpurin bezw. Purpuroxanthin der Einwirkung von Schwefelsäure bezw. hochprocentigem Oleum unter den üblichen Bedingungen, so erhält man ein Hexaoxyanthrachinon, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure in dicken Schichten violettroth, in dünnen Schichten blauviolett erscheint und intensiv rothe Fluorescenz zeigt.

Auf Zusatz von Natronlauge zur violetten Sodalösung scheidet sich an der Luft ein blauer Niederschlag ab.

Das Absorptionsspectrum der schwefelsauren Lösung zeigt gegenüber demjenigen des Alizarincyanins R (s. S. 1706) sehr charakteristische Unterschiede. Aus Eisessig krystallisirt der neue Körper in prachtvollen Nadeln mit grünem Reflex. Auf Beizen giebt er ähnliche, aber etwas röthere Töne als das Alizarincyanin R.

Bei Anwendung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure kann man die Darstellung des Hexaoxyanthrachinons mit der Darstellung des Bordeaux verbinden bezw. direct vom Alizarin (oder Purpurin ꝛc.) aus, ohne Isolirung des Bordeaux, zum Endproduct gelangen [4]).

An Stelle der Bordeaux kann man auch deren Sulfosäuren (D. R.-P. Nr. 63692) verwenden.

---

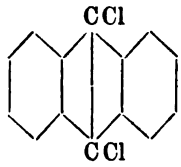
[1]) D. R.-P. Nr. 67061 vom 8. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer). Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 67063 vom 11. März 1891; 5. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564. — [3]) D. R.-P. Nr. 63693 vom 5. October 1890; 3. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1890; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206564. — [4]) D. R.-P. Nr. 64418 vom 5. October 1890 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1892; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206514.

Das gleiche Hexaoxyanthrachinon kann auch durch Behandlung des Anthrachinons mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid [1]) erhalten werden, oder aus Anthrachryson [2]) und hochprocentigem Oleum [3]). In letzterem Falle ist es nicht erst nothwendig, das Anthrachryson zu isoliren; man kann das aus 1,3,5-Dioxybenzoësäure und Schwefelsäure erhaltene Reactionsgemisch oder die Dioxybenzoësäure selbst der Einwirkung von hochprocentigem Oleum unterwerfen [4])

Es bildet sich auch beim Erhitzen von Diamidoanthrachryson mit kohlensauren oder fixen Alkalien [5]).

Auch Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin, Cyanin R, s. S. 1706) wird durch Schwefelsäureanhydrid äußerst schnell und glatt in den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons übergeführt [6]).

Nicht nur Anthrachinon und Oxyanthrachinone, sondern auch andere Anthracenderivate lassen sich in hydroxylreiche Verbindungen überführen. Aus Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209°:



und dem entsprechenden Dibromanthracen (Schmelzp. 221°) entstehen Farbstoffe, welche dem beschriebenen Hexaoxyanthrachinon sehr ähnlich sind [7]).

Die wichtigen Eigenschaften dieser Farbstoffe, sowie derjenigen, welche sich von Tribromanthracen (Schmelzp. 160°), Tetrabromanthracen (Schmelzp. 254°), Dibromanthracentetrabromid (Schmelzp. 170 bis 180°), β-Dibromanthrachinon (Schmelzp. 265°) und Anthranol herleiten [8]), sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 65182 vom 5. October 1890; Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 164, 109. — [3]) D. R.-P. Nr. 65375 vom 23. März 1891; 2. Zus. zu Nr. 64418; A. Pat. Nr. 503295; Engl. Pat. Nr. 13677, 1891; Franz. Pat. 7. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 65453 vom 22. October 1891; 3. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 81742 vom 11. Januar 1895; Zus. zu Nr. 75490 (Höchst). — [6]) D. R.-P. Nr. 69388 vom 20. Januar 1892; 5. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [7]) D. R.-P. Nr. 68775 vom 27. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 1883, 1891; Franz. Pat. 5. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [8]) D. R.-P. Nr. 69835 vom 26. Februar 1891; 6. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer).

Alizarincyaninsulfosäuren. Die Cyanine von Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren überführen, die sich in Wasser leichter lösen als die Ausgangsproducte und deshalb als wasserlösliche Wollfarbstoffe zu gebrauchen sind. Zu deren Darstellung werden z. B. 10 kg trockenes Alizarincyanin R mit 35 kg rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 120° erwärmt, bis eine Probe des Reactionsgemisches in Wasser klar löslich ist. Durch Eingießen in Wasser, Aussalzen, Filtriren, Pressen und Trocknen kann der neue Farbstoff gewonnen werden.

Die Cyaninsulfosäuren lösen sich in Wasser mit prächtig rother, in Natronlauge mit blauer Farbe. Auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle erzeugen sie ein sehr schönes Violett, auf chromirter Wolle ein ebenso schönes Blau [1]).

Aehnliche blaue Farbstoffe erhält man durch Sulfiren von Alizarinpentacyanin und Alizarinhexacyanin des D. R.-P. Nr. 66153 und von Hexaoxyanthrachinon des D. R.-P. Nr. 64418 [2]).

Die Sulfosäure des Alizarinpentacyanins löst sich in Wasser mit gelblichrother, in Natronlauge mit violettblauer Farbe. Thonerdegebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte blau gefärbt.

Die Sulfosäure des Alizarinhexacyanins giebt in Wasser eine blaurothe, in Natronlauge eine grünblaue Lösung und färbt auf Thonerdebeizen blau, auf Chrombeizen grünblau.

Die Sulfosäure des Hexaoxyanthrachinons stellt ein dunkles Pulver dar, welches sich in Wasser mit rother, in Natronlauge mit violetter Farbe auflöst. Mit Thonerdesalzen bilden sich violette, mit Chromverbindungen blaue Lacke.

Statt die niedrig hydroxylirten Oxyanthrachinone erst durch Oxydation in höher hydroxylirte überzuführen und diese dann zu sulfiren, kann man auch umgekehrt die niedrig hydroxylirten Oxyanthrachinone erst sulfiren und dann oxydiren.

Als niedrig hydroxylirte Oxyanthrachinone kommen zu diesem Zwecke in Betracht:

Alizarinbordeaux für Alizarinpentacyanin; Oxyflavopurpurin und Flavopurpurin als Ausgangsproducte für die Gewinnung von Hexaoxyanthrachinon; Alizarinpentacyanin, Oxyanthrapurpurin und Anthrapurpurin für die Bereitung des Alizarinhexacyanins.

Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe brauchen nicht in fester Form isolirt zu werden, denn man kann direct die fertige Schmelze nach geeigneter Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure verwenden.

Oxydirt man bei niedriger Temperatur, so finden sich die Farbstoffe im Reactionsgemisch in Form ihrer Chinone, also als Oxyanthradichinonsulfosäuren (s. S. 1721). Diese letzteren sind sehr unbeständig; schon beim Stehen ihrer wässerigen Lösung, momentan beim Behandeln mit Reductionsmitteln

[1]) D. R.-P. Nr. 62505 vom 14. September 1890; 2. Zus. zu Nr. 62015 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1890; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 69934 vom 28. Februar 1892; 10. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 12580, 1892; Franz. Pat. Nr. 221233.

(z. B. Natriumbisulfit) gehen sie in ihre Hydrochinone, d. h. in die entsprechenden Oxyanthrachinonsulfosäuren, über.

Durch Oxydation von Oxyanthrachinonsulfosäuren[1]) mit Persulfat entstehen Farbstoffe, die in folgender Tabelle charakterisirt sind.

Farbstoff aus	Lösung in:					
	Wasser	Schwefelsäure 66° B.	Oleum 20 Proc.	Soda	Natronlauge	Ammoniak
Alizarinsulfosäure u. $1^1/_2$ bis 2 Theilen Persulfat	gelbroth	gelbroth	blaustichigroth	roth; durch Ueberschuß Fällung	rothviolett	violettroth
Flavopurpurinsulfosäure u. 2 bis 3 Thln. Persulfat	roth	violett	violett bis blau	roth; Bildung eines schwer löslichen Salzes	roth, schwer lösliches Salz	roth, schwer lösliches Salz
Anthrapurpurinsulfosäure u. 2 bis 3 Thln. Persulfat	roth	rothviolett	blauviolett	rothviolett	blauviolett	violett
Anthrachrysonsulfosäure u. 2. bis 4 Thln. Persulfat	schwer löslich mit rother Farbe	violett	blau	schwer löslich, rothes Salz	schwer löslich, blauviolettes Salz	rothviolett, beim Erwärmen blaue Lösung

Anthracenblau.

Im Handel finden sich verschiedene Marken Anthracenblau, welche neben anderen Verbindungen Penta- und namentlich Hexaoxyanthrachinone zu enthalten scheinen und vorzugsweise aus Dinitroanthrachinon dargestellt werden.

Die Beobachtung, daß Dinitroantrachinon beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in gefärbte Producte übergeht, ist schon alt. Bereits 1870 fanden Gräbe und Liebermann[2]), daß Anthrachinon, mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Es bildet sich dabei zunächst Isobinitroanthrachinon, das beim Erhitzen in Schwefelsäure (mit oder ohne Zink) in den Farbstoff übergeht.

Nach einem bald nach seinem Erscheinen erloschenen Patent[3]) entstehen Farbstoffe, welche gebeizte Stoffe roth, violett oder blau anfärben, durch Sulfiren der Amidoverbindungen des Anthrachinons, sowie der ursprünglichen Nitrokörper mit rauchender Schwefelsäure. Diese Farbstoffe sind an sich werthlos; behandelt man sie aber mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 130° (nach

[1]) L. Wacker, Journ. f. prakt. Chem. 54, N. F., 88. — [2]) Berl. Ber. 3, 905 (1870). — [3]) D. R.-P. Nr. 6526 vom 16. Juli 1878 (Przibram), erloschen December 1879; Engl. Pat. Nr. 2177, 1878; Lifschütz, Berl. Ber. 17, 891.

D. R.-P. Nr. 46654), so verwandeln sie sich in Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in rein blauen, indigoähnlichen und äußerst echten Nüancen färben [1]).

Nach den Angaben des Patentes erhitzt man reines Di-o-nitroanthrachinon mit der fünf- bis zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt während drei Stunden auf 100 bis 130° und scheidet den gebildeten Farbstoff durch Eingießen des Reactionsproductes in Wasser und Zusatz von Kochsalz ab. Durch Trocknen wird er als ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver erhalten, welches sich in Wasser mit schmutzigrother, in Sodalösung mit schmutzigblauvioletter und in Natronlauge mit schmutziggrünblauer Farbe auflöst.

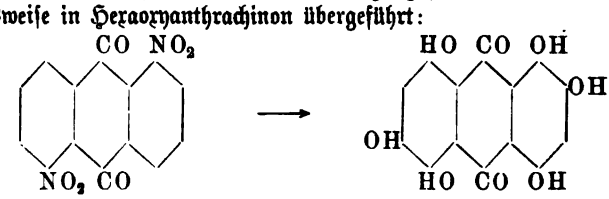
Der trockene Farbstoff wird sodann in die zehnfache Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 130° erhitzt, bis das entstandene Product in Wasser unlöslich geworden ist. Man gießt darauf die Schmelze in Wasser, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus.

Der so erhaltene Farbstoff bildet in trockener Form ein dunkles, metallglänzendes Pulver, welches sich in Alkohol und in Eisessig mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, in Schwefelsäure von 66° B. mit violettblauer Farbe und starker braunrother Fluorescenz auflöst. Aus Eisessig kann er in Nadeln krystallisirt erhalten werden; in erwärmtem Anilin löst er sich mit schön himbeerrother Farbe auf.

An Stelle des nach D. R.-P. Nr. 6526 darstellbaren Farbstoffes kann man auch denjenigen verwenden, welcher entsteht, wenn Dinitroanthrachinon in der Schwefelsäureschmelze selbst der reducirenden Einwirkung des elektrischen Stromes so lange unterworfen wird, bis alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist und eine Probe der Schmelze sich in Schwefelsäure von 66° Bé. mit rother und in Wasser mit braunrother Farbe löst [2]).

Vereinigt man die Darstellung des wasserlöslichen (Przibram'schen) Farbstoffes mit der darauf folgenden Ueberführung in das neue Product zu einer zusammenhängenden Operation, so erhält man einen dem vorigen sehr ähnlichen Farbstoff [1]) [3]).

Es wird bei diesen Reactionen das Ausgangsproduct, Dinitroanthrachinon, vorzugsweise in Hexaoxyanthrachinon übergeführt:



Einen grünblauen, beizenfärbenden Farbstoff erhält man [3]), wenn schwächeres Oleum bei höherer Temperatur angewendet wird und der dabei

[1]) D. R.-P. Nr. 67102 vom 5. November 1891; A. Pat. Nr. 500917, Nr. 502603; Engl. Pat. Nr. 19588, Nr. 19599, 1891 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [2]) P. A. B. Nr. 19753 vom 16. September 1896 (Badische Anilin- und Sodafabrik. — [3]) D. R.-P. Nr. 71435 vom 2. Januar 1892; Zusz. zu Nr. 67102; Engl. Pat. Nr. 13147, 1892 (dieselbe); s. auch D. R.-P. Nr. 88083 (dieselbe).

entstehende wasserlösliche Farbstoff mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° bis zur Wasserunlöslichkeit erhitzt wird.

An Stelle des reinen Di-o-nitroanthrachinons kann auch das rohe angewendet werden, wie man es durch Nitriren von Anthrachinon z. B. mit Salpeterschwefelsäure erhält und das aus einem Gemisch von Di-o-nitroanthrachinon, α-Dinitroanthrachinon und δ-Dinitroanthrachinon besteht [1]).

Unterwirft man α-Dinitroanthrachinon oder δ-Dinitroanthrachinon dem geschilderten Verfahren, so entstehen neue Farbstoffe, die unter sich, wie von den aus dem Di-o-nitroanthrachinon darstellbaren verschieden sind [1]).

Die Farbstoffe gewinnen an Reinheit und an Werth, wenn die Dinitroanthrachinone (Di-o-nitroanthrachinon, α- und δ-Dinitroanthrachinon bezw. rohes Dinitroanthrachinon) durch Behandeln mit Zinnsalz in alkalischer oder saurer Lösung, oder durch Schwefelammonium, Schwefelnatrium u. s. w. [2]) oder durch reducirende Wirkung des electrischen Stromes [3]) in partielle Reductionsproducte übergeführt und diese mit rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt werden. Die Reduction soll sich nicht bis zum wirklichen Diamidoproduct erstrecken, weil man dadurch nur zu minderwerthigen Farbstoffen gelangen würde; zweckmäßig verwendet man daher nur eine etwa 3 bis 6 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge des Reductionsmittels, wodurch ein Gemisch von unverändertem Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon und anderen sehr schwer isolirbaren Verbindungen [wahrscheinlich Nitroamidoanthrachinon [4]) oder Hydroxylaminverbindungen] entsteht, welches zur Farbstoffdarstellung direct und zwar in höherem Maße geeignet ist, als die einzelnen Bestandtheile für sich allein.

Die Reduction kann auch in der Schwefelsäureschmelze selbst durch Zugabe eines geeigneten Reductionsmittels, wie Zink, Zinn, Eisen, Kohle u. s. w. (ähnlich wie für die Darstellung von Naphtazarin), bewirkt werden.

Eine weitere Neuerung zur Ueberführung der wasserlöslichen Farbstoffe in die in Wasser relativ unlöslichen blauen Farbstoffe besteht im Ersatz der concentrirten Schwefelsäure durch andere, die SO_3H-Gruppe abspaltende Körper, wie concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure von 50° B., concentrirte Phosphorsäure, sowie auch Wasser allein [5]).

Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit hochprocentiger Schwefelsäure von 70 bis 100 Proc. SO_3-Gehalt bei einer 40° nicht wesentlich über-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 72685 vom 5. Juni 1892; 2. Zus. zu Nr. 67102; A. Pat. Nr. 519229 (Bohn); Engl. Pat. Nr. 19588 u. Nr. 19589, 1891 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 76262 vom 9. Juni 1892; 3. Zus. zu Nr. 67102; Engl. Pat. Nr. 13029, 1892; D. R.-P. Nr. 87729 vom 9. Juni 1892 (dieselbe). — [3]) P. A. B. Nr. 19754 vom 16. September 1896 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) Amidonitroanthrachinon bildet sich auch durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit wässerigen Bisulfitverbindungen unter Druck (D. R.-P. Nr. 78772 vom 13. März 1894, Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 76941 vom 14. Juni 1892; 4. Zus. zu Nr. 67102; D. R.-P. Nr. 88083 vom 14. April 1893; 5. Zus. zu Nr. 67102 u. 4. Zus. zu Nr. 76941.

steigenden Temperatur entstehen zunächst Zwischenproducte, die anscheinend den Charakter von Schwefelsäureestern besitzen und entweder ohne Weiteres als Farbstoffe verwendbar sind oder durch weitere Verarbeitung, z. B. durch Behandlung mit Alkali und darauf mit Säure in wässeriger Lösung bei Siedehitze [1]) u. s. w., oder mit concentrirtem Ammoniak bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur [2]) Farbstoffe liefern. Die erhaltenen Producte färben chromgebeizte Wolle in blauen Tönen an.

Analoge Farbstoffe werden erhalten, wenn Di-o-nitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure erhitzt wird [3]). Es entsteht dabei ein Product, welches ähnlich färbt wie Alizarincyanin R und zum großen Theil aus Hexaanthrachinon (des D. R.-P. Nr. 64418) nebst geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz besteht, welche die größte Aehnlichkeit mit dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Hexaoxyanthrachinon sich bildenden Körper besitzt. Die Borsäure wirkt wahrscheinlich in dem Sinne, daß sie die im Laufe der Reaction entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterificirt. Diese Borsäureester sind sehr beständig und die Polyoxyanthrachinone und ihre Amidoderivate werden in dieser esterificirten Form vor zerstörenden Eingriffen der anwesenden Agentien (Schwefelsäure, Sauerstoff der NO_2-Gruppen) geschützt.

Sodann bewirkt die Anwesenheit der Borsäure einen chemisch wesentlich anderen Verlauf der Reaction (vergl. Nitrirung der Borsäureester und der Arsensäureester des Alizarins, S. 1686, 1688), eine Thatsache, für die bis jetzt eine Erklärung fehlt.

Zur Farbstoffdarstellung können statt des Di-o-nitroanthrachinons dessen Isomere, ferner Mononitroanthrachinon [4]), sowie auch das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder von Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinonen oder deren Sulfosäuren angewendet werden. Es ist nicht nothwendig, die Nitroanthrachinone zu isoliren; man kann das durch Nitrirung von Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung entstehende Reactionsgemisch direct mit Borsäure bis zur Farbstoffbildung erhitzen. Die aus Mononitroanthrachinon sich bildenden Producte färben Beizen in erheblich rötheren Nüancen an, als die aus Dinitroverbindungen.

In Ersatz der Mono- und Dinitroanthrachinone können zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe auch benutzt werden [5]):

Nitroamidoanthrachinonderivate (aus Dinitroanthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen mit Ammoniak oder durch Reduction von Dinitroanthrachinon), Nitrooxyanthrachinonderivate (Dinitro-, Tetranitroanthrachryson, Nitroderivate des Anthrarufins und des Methylanthrachinons), Amidoanthrachinonderivate, Amidooxyanthrachinonderivate und die Sulfosäuren dieser Körper, z. B. Dinitroanthrachrysonsulfosäure.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 89144 vom 5. August 1892 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [2]) P. A. B. Nr. 13613 vom 18. August 1892 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) D. R.-P. Nr. 79768 vom 20. Juli 1893 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 81244 vom 10. December 1893; Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 83055 vom 28. December 1893; 3. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer).

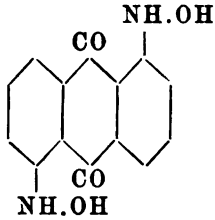
Bei Anwendung von Schwefelsäure von 60 bis 66° B. werden im allgemeinen Farbstoffe von rötherer Nüance erhalten, als bei Anwendung stärkerer Säure (Monohydrat oder rauchende Schwefelsäure).

Farbstoffe von erheblich grünerer Nüance entstehen, wenn man Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure und Borsäure unter Zusatz von aromatischen Aminen, wie Anilin, o- und p-Toluidin oder deren Salzen, erhitzt [1]). Die Wirkungsweise dieser Amine ist noch nicht vollständig aufgeklärt; wahrscheinlich reagiren sie nicht bloß als Reductionsmittel, sondern greifen in den Anthrachinonkern selbst ein. Ohne Borsäure entstehen unter sonst gleichen Umständen minderwerthige Producte.

Anstatt Anthrachinon mit Salpetersäure zu behandeln und die entstandenen Nitroproducte mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure zu erhitzen, kann man die Salpetersäure durch salpetrige Säure, resp. ihre Salze, ersetzen [2]). Als Endproduct entsteht in diesem Falle namentlich Chinizarin. Verwendet man Substitutionsproducte des Anthrachinons, so bilden sich die entsprechenden Substitutionsproducte des Chinizarins, z. B. Chinizarinsulfosäuren aus Anthrachinonsulfosäuren, Chinizarincarbonsäure aus Anthrachinon-β-carbonsäure [3]); β-Oxyanthrachinon, in Monohydrat gelöst, giebt beim Erwärmen mit Borsäure und Natriumnitrit vorwiegend Chinizarin (neben Purpurin) [4]); aus 1.4-Dinitroanthrachinon bildet sich in glatter Weise α-Nitrochinizarin [5]).

Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge entsteht ein Nitrooxyanthrachinon in Form eines röthlichen Pulvers, das aus Alkohol und Eisessig in Kryställchen erhalten werden kann, die bei 165 bis 170° schmelzen [6]).

Bei der alkalischen Reduction von Di-o-nitroanthrachinon tritt ein in Alkalien mit blaugrüner Farbe lösliches Zwischenproduct auf, das durch Einwirkung von concentrirten Säuren zu einem beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoff, Amidooxyanthrachinon, umgelagert werden kann [7]). Dem Zwischenproduct kommt wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu [8]):

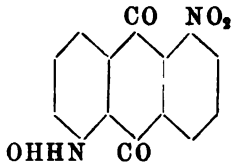


[1]) D. R.-P. Nr. 83085 vom 21. Juni 1894; 4. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 81245 vom 15. December 1893; 2. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 84505 vom 5. Februar 1895; 5. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer); Franz. Pat. Zus. zu Nr. 224740. — [4]) D. R.-P. Nr. 86630 vom 18. Juni 1895; 4. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 90041 vom 7. Decbr. 1895; VII Zus. 79768. — [6]) D. R.-P. Nr. 73860 vom 2. April 1893 (Höchst). — [7]) D. R.-P. Nr. 81694 vom 25. Mai 1893 (Bayer). Rob. E. Schmidt u. L. Gattermann, Berl. B. 1896, 2934. — [8]) H. Römer, Berl. Ber. 16, 367 (1883).

Das Umlagerungsproduct färbt chromirte Wolle intensiv blauviolett. Durch Einwirkung von Braunstein bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure läßt es sich leicht weiter hydroxyliren.

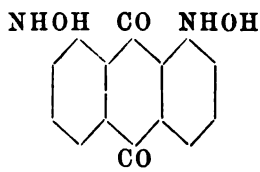
Die gleichen beizenfärbenden Amidooxyanthrachinone gewinnen die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. durch Behandeln von Di-o-nitroanthrachinon oder dessen Isomeren mit rauchender Schwefelsäure von 10 bis 50 Proc. Anhydridgehalt bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelsesquioxyd [1]). Ein hierher gehörendes Product ist wahrscheinlich das Brilliantalizarincyanin R.

Nach Untersuchungen von R. E. Schmidt und L. Gattermann [2]) entsteht als erste Reductionsstufe aus 1,5-Dinitroanthrachinon, am besten beim Behandeln mit Phenylhydrazin, 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon:

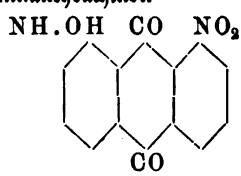


Bei energischer Einwirkung bildet sich sodann das bereits erwähnte 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon, welches in dunkelbraunen Nadeln mit grünem Metallschimmer krystallisirt. Diese sind in Aceton, Alkohol und Holzgeist schwer löslich; in heißem Pyridin löst sich das Product mit blaurother Farbe. Beim Erwärmen mit Zinnoxydulnatron entsteht das in feinen rothen Nadeln krystallisirende 1,5-Diamidoanthrachinon. Durch Behandeln mit Schwefelsäure von geeigneter Concentration und passender Temperatur lagert sich 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon in Amidooxyanthrachinon — zwei isomere Diamidooxyanthrachinone, α und β, und einen dritten Körper, γ — um.

In analoger Art entstehen 1,8-Dihydroxylaminanthrachinon



und 1,8-Nitrohydroxylaminanthrachinon

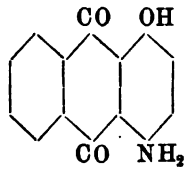


durch geeignete Behandlung von 1,8-Dinitroanthrachinon mit Reductionsmitteln.

---

[1]) P.-A. F. Nr. 6263 v. 17. Sept. 1892. E. P. 17 674 (1892). — [2]) Berl. Ber. 1896, 2934.

Beim Behandeln von 1-Mononitroanthrachinon mit Zinnoxydulnatron bildet sich 1-Monohydroxylaminanthrachinon, das durch Umlagerung mit concentrirter Schwefelsäure in Monoxyamidoanthrachinon



übergeht.

Farbstoffe, welche nach den oben geschilderten Reactionen entstehen, werden von der Badischen Anilin und Sodafabrik unter der Bezeichnung:

Anthracenblau WG (grünlichblau),
" WB (rein blau),
" WR (röthlichblau),

Anthracenblau WRR, Anthracendunkelblau W in Pastenform, sowie in wasserlöslicher Form als:

Anthracenblau SWG (grünlichblau),
" SWB (rein blau),
" SWR (röthlichblau)

in den Handel gebracht.

Anthracenblau WR stellt eine schwarzbraune, in Wasser unlösliche Paste dar, die von Alkohol mit rother Farbe aufgenommen wird. Mit Natronlauge entsteht eine blaue, mit Schwefelsäure eine violettbraune Lösung mit braunrother Fluorescenz. Thonerdegebeizte Wolle wird in violetten, chromgebeizte in blauen Tönen gefärbt.

Anthracenblau WG ist eine blauschwarze Paste, die sich in kochendem Wasser mit violettblauer Farbe löst. Natronlauge giebt eine grünblaue, Schwefelsäure eine rothbraune Lösung. Mit Thonerdebeizen entstehen rein blaue, mit Chrombeizen blaugrüne Lacke.

Anthracenblau WB ist eine bläulichschwarze, in Wasser unlösliche Paste, die thonerdegebeizte Wolle grünlichblau anfärbt.

Das Anthracenblau eignet sich besonders für Wollfärberei, kann aber auch, wie die übrigen Alizarinfarbstoffe, in der Baumwollfärberei und -druckerei angewendet und ebensowohl mit Thonerde als mit Chromverbindungen fixirt werden.

Die Färbungen zeichnen sich durch große Lichtechtheit aus und sind auch sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Alkalien.

Ein hierher gehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das Brillant-Alizarin-Cyanin (Bayer), das der Hauptsache nach aus Hexaoxyanthrachinon bestehen dürfte (siehe S. 1716).

Werden die Nitroanthrachinone anhaltend mit einem Ueberschuß von Aetzalkalien oder alkalischen Erden in alkoholischer Lösung gekocht, so bilden sich Aether der Oxyanthrachinone. Mononitroanthrachinon wird hierbei in den

entsprechenden Aether von o-Oxyanthrachinon übergeführt [1]), aus Dinitroanthrachinon entstehen Aether der Dioxyanthrachinone, der Hauptsache nach von Anthrarufin und Chrysazin [2]).

Anthrachrysonfarbstoffe.

Anthrachryson, 1 : 3 : 5 : 7-Tetraoxyanthrachinon, das durch Erhitzen von symmetrischer Dioxybenzoösäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, ist an sich als Farbstoff nicht verwendbar, kann jedoch durch Sulfoniren, Nitriren u. s. w. in brauchbare Producte übergeführt werden.

Beim Erwärmen von Anthrachryson mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt auf 100°, bis eine Probe sich vollständig klar in Wasser löst, Eingießen des Reactionsgemisches in Wasser und Aussalzen oder Neutralisiren mit Soda erhält man Anthrachrysondisulfosäure, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$, oder das in kaltem Wasser äußerst schwer lösliche Natronsalz, das sich als undeutlich krystallinischer, rothfarbiger Niederschlag abscheidet [3]).

Die Anthrachrysondisulfosäure färbt ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen und egalisirt gut; auf chromgebeizter Wolle entstehen rothbraune, auf thonerdegebeizter orange Töne, die ziemlich lebhaft, rein und seifenecht sind. Beim Behandeln mit wässerigen Lösungen von Chlor und Brom in verdünnter, wässeriger Lösung wird die Anthrachrysondisulfosäure in Dichlor- und Dibromanthrachryson übergeführt [4]).

Durch Nitriren der Anthrachrysondisulfosäure gelangt man zu einer Dinitroanthrachrysondisulfosäure [5]), die sich in Alkalien mit rother Farbe auflöst. Aus der Lösung fällen Säuren ein Natriumsalz, das in Wasser in prächtigen, goldgelben Blättchen krystallisirt.

Dieser Körper färbt Wolle in saurem Bade sowie vorgebeizt in braunen Tönen; durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen können die sauren Färbungen in andere Nüancen übergeführt werden. Die Färbungen sind sehr walkecht. Der Farbstoff eignet sich besonders für Wolldruck.

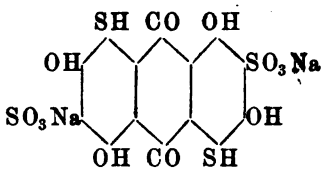
Dinitroanthrachrysondisulfosäure läßt sich durch Reduction in Beizenfarbstoffe überführen [6]). In alkalischer Lösung entsteht dabei der Farbstoff als braunrothes Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig, in heißem mit rein blauer Farbe, in verdünntem Alkali und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst und wahrscheinlich das Natriumsalz der Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure, $C_{14}O_2(OH)_4(SH)_2(SO_3Na)_2$, darstellt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt kräftig. In saurem Bade

---

[1]) D. R.-P. Nr. 75054 vom 16. Mai 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 77818 vom 12. Nov. 1893; Zusatz zu Nr. 75054 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 70803 vom 20. Dec. 1892 (Höchst). — [4]) D. R.-P. Nr. 78642 vom 27. Febr. 1894; Zus. zu 77179 (Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 70806 vom 28. Dec. 1892 (Höchst). — [6]) D. R.-P. Nr. 73684 vom 2. April 1893; E. P. (1893) Nr. 13395 (Höchst), F. P. Nr. 231479.

wird Wolle grünblau gefärbt; der Chromlack ist grün und der Thonerdelack blaugrün. Die Färbungen aus saurem Bade können nachträglich durch Metallsalze nüancirt werden und gehen z. B. mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat in ein reines Grün über.

Das Natriumsalz der Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure:

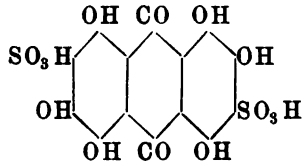


liegt in den als Säurealizaringrün B u. G (Höchst) im Handel sich befindlichen Producten vor. Mit diesen Farbstoffen kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün gefärbt werden.

Durch Reduction in saurer Lösung bildet sich der Farbstoff als metallisch glänzendes, dunkelblaues, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig mit violetter, in heißem Wasser mit prächtig rothviolletter, in verdünnten Alkalien mit rothblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löst. Die alkalischen Lösungen fluoresciren roth. Wolle färbt sich in saurem Bade violett, thonerdegebeizt violettblau und chromgebeizt rein blau. Die Färbungen auf vorgebeizter Wolle sind vollkommen walkecht; die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nüancirt werden.

Wird die Disulfohydroanthrachrysondisulfosäure mit concentrirten oder verdünnten Mineralsäuren mit oder ohne Druck bis zur Wasserunlöslichkeit erhitzt, so werden die beiden Sulfogruppen abgespalten; es entsteht ein Körper, der voraussichtlich Disulfohydroanthrachryson, $C_{14}O_2H_2(OH)_4(SH)_2$, ist[1]) und die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes zeigt. Chromgebeizte Wolle und Baumwolle werden in grünen bis schwarzen Tönen angefärbt.

Das durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure in saurer Lösung erhaltene Product läßt sich durch Erhitzen mit kohlensauren oder fixen Alkalien oder alkalischen Erden in einen neuen Beizenfarbstoff (Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) überführen [2]):



Dieser bildet ein rothes krystallinisches Pulver, ist sowohl Beizen- als Säurefarbstoff, löst sich in heißem Wasser mit schön rother und in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Durch einen Ueberschuß von Alkali fällt das schwer lösliche Alkalisalz der Sulfosäure aus. Die Lösung in concentrirter Schwefel-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77720 vom 10. April 1894 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 75490 vom 7. Sept. 1893 (Höchst).

säure ist blaustichig roth und fluorescirt. Wolle färbt sich aus saurem Bade prächtig roth; mit Chrombeizen entstehen blaue Töne. Die saure Färbung kann nachträglich mit Metallbeizen, namentlich mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat, entwickelt werden.

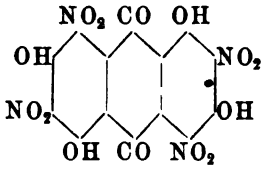
Unter der Bezeichnung Säurealizarinblau BB und GR wird das Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure in den Handel gebracht.

Erhitzt man Dinitroanthrachrysonsulfosäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure mit oder ohne Druck, so geht sie unter Abspaltung der Sulfogruppen in Dinitroanthrachryson über [1]), das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt und als Beizenfarbstoff wie als Säurefarbstoff zur Erzeugung brauner und orangebrauner Töne verwendet werden kann.

Durch Behandlung mit reducirenden Substanzen entstehen neue Farbstoffe. Der durch Reduction in alkalischer Lösung sich bildende Körper stellt eine schwarze Paste dar, die in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich ist. In verdünnten Alkalien löst er sich mit bläulicher Farbe; überschüssiges Alkali fällt das Natriumsalz aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe aufgenommen. Chromgebeizte Wolle wird in walk- und lichtechten graugrünen Tönen angefärbt.

Wird die Reduction in saurer Lösung vorgenommen, so geht die Dinitroverbindung in Diamidoanthrachryson, ein fein krystallinisches Pulver von braunschwarzer Farbe und grünlichem Reflex, über, das chromgebeizte Wolle rein blau, in vollständig walk- und lichtechten Tönen anfärbt [2]).

Tetranitroanthrachryson [3]). Zu dessen Darstellung wird Anthrachryson in der etwa 12fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlen mit der berechneten Menge Salpetersäure in Form von Nitrirsäure vermischt. Zuletzt erwärmt man die Reactionsmasse auf 80°, gießt nach dem Erkalten auf Eis, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht:



Aus Eisessig kann es durch Fällen mit Chloroform in kleinen Kryställchen erhalten werden, die beim Erhitzen auf 280 bis 300° sich explosionsartig zersetzen; es bildet braune Chrom- und bordeauxrothe Thonerdelacke.

Auch aus Tetranitroanthrachryson lassen sich durch Reduction Beizenfarbstoffe gewinnen. Wird alkalisch reducirt, z. B. mit Schwefelnatrium, Traubenzucker u. s. w., so entsteht ein Farbstoff, der chromgebeizte Wolle in grünen bis schwarzgrünen Tönen anfärbt [4]), währenddem bei saurer Reduction

[1]) D. R.-P. Nr. 71964 vom 14. Jan. 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 81741 vom 11. Jan. 1895; Zus. zu Nr. 72552 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 73605 vom 29. Nov. 1892 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 22443, 1892. — [4]) D. R.-P. Nr. 72552 vom 29. Jan. 1893 (Höchst).

ein Farbstoff erhalten wird, welcher auf Chrombeize blaugrau bis blau anfärbt.

Läßt man auf Anthrachryson die zehnfache Menge Ammoniak unter Druck bei 150 bis 200° während 10 bis 15 Stunden einwirken, so wird ein braunschwarzer Farbstoff erhalten, welcher durch Reductionsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und mit hellbranner Farbe gelöst wird. Aus der Lösung scheidet sich beim Zutritt der Luft der ursprüngliche Farbstoff wieder ab. Die alkalische Lösung stellt somit eine Küpe dar; durch Eintauchen von Geweben und nachheriges Verhängen an der Luft gelingt es, den Farbstoff waschecht auf der Faser zu befestigen [1]).

Leukooxyanthrachinone. Polyoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen in Purpurinstellung (1, 2, 4) enthalten, können durch Behandlung mit geeigneten Reductionsmitteln in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lösung leicht in Leukoverbindungen übergeführt werden, in denen sich die Hydroxyle in Chinizarinstellung (1,4) befinden [2]).

Purpurin geht hierbei in ein Leukoderivat des Chinizarins über; Hexaoxyanthrachinon und Alizarinhexacyanin verwandeln sich in Leukoderivate des Alizarinpentacyanins und Purpurinsulfosäure liefert eine Leukoverbindung der Chinizarinsulfosäure; Alizarinbordeaux und Alizarinpentacyanin gehen ebenfalls in Leukoverbindungen über [3]).

Anthradichinone.

Werden Polyoxyanthrachinone in schwefelsaurer Lösung bei relativ niedriger Temperatur oxydirt, so treten Zwischenproducte auf, die als wahre Chinone, d. h. als Analoga des Benzochinons, aufzufassen sind; sie enthalten neben der Doppelketongruppe des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe und werden deshalb als Anthradichinone bezeichnet [4]).

Aus dem Alizarinbordeaux [4]) beispielsweise entsteht zunächst das Chinon des Alizarinpentacyanins, welches bei weiterer Oxydation in die Chinone der beiden isomeren Hexaoxyanthrachinone übergeht.

Die Anthradichinone zeigen alle Eigenschaften der wahren Chinone, z. B. leichte Reducirbarkeit durch schweflige Säure zu den entsprechenden Hydrochinonen, den Cyaninen. Letztere können umgekehrt wieder leicht durch Oxydation in die Chinone übergeführt werden.

Auf dieses Verhalten gründet sich ein rationeller Weg zur Ueberführung der Chinone in die Cyanine, wie folgendes Beispiel zeigt.

Die aus Alizarinbordeaux, Schwefelsäure und Braunstein erhaltene „Cyaninschmelze“ wird unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung in Wasser eingegossen und zu der sauren Flüssigkeit so viel Natriumbisulfit zuge-

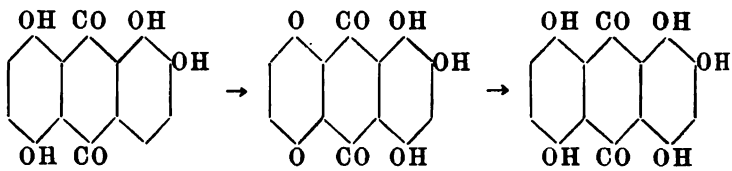
---

[1]) D. R.-P. Nr. 83068 vom 20. Nov. 1894 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 89027 vom 13. Oct. 1895 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 90722 vom 12. März 1896 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 66153 vom 21. Febr. 1894; 4. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer).

geben, daß der Geruch nach schwefliger Säure auch nach einigem Stehen noch vorwaltet. Die Umwandlung des Chinons in Hydrochinon giebt sich durch den Uebergang der violetten Farbe des Zwischenproductes in die rothbraune des Cyanins zu erkennen. Man kocht auf, filtrirt ab und löst den Farbstoff um.

Diese Chinone lassen sich auch in alkalischer Lösung darstellen, wobei die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werden kann. Wird durch eine alkalische Lösung von Alizarinhexacyanin ein kräftiger Luftstrom hindurchgeleitet, so scheidet sich das betreffende Alkalisalz des Chinons in dunkelvioletten Flocken ab, da die Kalium- und Natriumsalze der Chinone schwerer löslich sind, als die der Hydrochinone (Cyanine). Sobald die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, filtrirt man ab und stellt durch Zersetzen mit einer Säure in der Kälte den freien Farbstoff dar.

Ueber die Bildung und Constitution dieser Körper liegen genaue Angaben noch nicht vor; doch lassen sich die Reactionen vielleicht durch folgende Formeln veranschaulichen:



Alizarinbordeaux — Chinon des Alizarinpentacyanins — Alizarinpentacyanin

Die Chinone lösen sich merklich in reinem, kaltem Wasser und unterscheiden sich dadurch von den Cyaninen. Die Färbeeigenschaften sind denjenigen der letzteren beinahe gleich.

Oxydirt man Oxychrysazin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein, so verläuft die Reaction wie bei Alizarinbordeaux; es bildet sich zuerst das Chinon des Alizarinpentacyanins und bei weiterer Oxydation ein Gemenge der Chinone des Alizarinhexacyanins und des isomeren Hexaoxyanthrachinons [1]).

Anthrachryson liefert unter denselben Umständen ebenfalls zunächst ein Anthradichinon [2]).

Auch aus β-Nitroflavopurpurin und β-Nitroanthrapurpurin bilden sich durch geeignete Oxydation Nitrooxyanthradichinone [3]). Es scheinen hierbei vorerst Körper vom Typus des Nitropurpurins (Nitrooxyflavopurpurin und Nitrooxyanthrapurpurin) zu entstehen, welche bei weiterer Oxydation in alizarincyaninähnliche Farbstoffe übergehen. Im Reactionsgemisch finden sich die Farbstoffe in Form ihrer Chinone, die dann durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren oder durch Behandeln mit Reductionsmitteln in die Farbstoffe übergeführt werden.

---

[1]) D.R.-P. Nr. 68114 vom 4. März 1891; 6. Zus. zu Nr. 6208. — [2]) D.R.-P. Nr. 68123 vom 3. Dec. 1891; 7. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 21717, 1891; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 219069. — [3]) D. R.-P. Nr. 69933 vom 6. Febr. 1892; 9. Zus. zu Nr. 62018; A. Pat. Nr. 496139; Engl. Pat. Nr. 12580, 1892; Franz. Pat. Nr. 219069.

	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinbordeaux	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinpentacyanin	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinhexacyanin	Wasserlöslicher Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418
Lösung in Wasser:	braunroth	lebhaft rothviolett	lebhaft bläulichroth	lebhaft rothviolett
Verhalten gegen Sodalösung:	schmutzigviolettrothe Lösung	violette Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes violetter Niederschlag	blaugrüne Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes blauschwarzer Niederschlag	blaue Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes dunkelgrüner Niederschlag
Lösung in Ammoniak:	schmutzigviolettroth	violettblau	blau	grünblau
Lösung in Natronlauge:	schmutzigviolett	blau, bei Ueberschuß des Reagenzes violettschwarze Fällung	grünblau, bei Ueberschuß des Reagenzes schwarzgrüne Fällung	blaugrün, bei Ueberschuß des Reagenzes grüner Niederschlag
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle:	röthlichbordeaux	prune	blaugrau	heliotrop
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle:	bläulichbordeaux	grünlichblau bis blauschwarz	grünlichschwarz	grünlichblau bis blauschwarz

	Farbstoff aus:	Lösung in Sodalösung	Lösung in Ammoniak	Lösung in Natronlauge	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf Wolle, vorgebeizt mit: Thonerde	Chrom
1	Alizarinpentacyaninchinon + Phenol .	rothviolett	violett	blauviolett	blau	violett	blau
2	— + o-Kresol	rothviolett	rothviolett	—	grünblau	—	—
3	— + p-Kresol	—	violett	—	blau	—	—
4	— + Resorcin	violett	—	—	grün, Spectr.	—	graublau
5	— + Hydrochinon	rothviolett	rothviolett	—	blau	—	blau
6	— + α-Naphtol	—	—	—	—	—	—
7	— + β-Naphtol	—	—	—	—	—	—
8	— + Salicylsäure	blauviolett	violettblau	grünblau	grün	violettblau	grünlichblau
9	— + p-Oxybenzoësäure . . .	violett	violett	violett	röthlichblau	blauviolett	graublau
10	— + o-Kresotinsäure	—	rothviolett	blau	grün	violettblau	grünlichblau
11	— + m-Kresotinsäure. . . .	blauviolett	violett	—	grünblau	—	blau
12	— + α-Naphtolcarbonsäure .	violett	—	violett	blau	violett	—
13	Alizarinhexacyaninchinon + Phenol .	rothviolett	violettroth	violettblau	—	—	grünlichblau
14	— + o-Kresol	—	schmutzigviolett	schmutzigviolett	grünlichblau	—	—
15	— + p-Kresol	—	rothviolett	violettblau	röthlichblau	—	—
16	— + Resorcin	violett	violett	schmutzigblau	blaugrün	blauviolett	—
17	— + Hydrochinon	braunroth	braunviolett	schmutzigviolett	blau	violett	grünlichblau
18	— + α-Naphtol	rothviolett	rothviolett	blauviolett	—	—	—
19	— + β-Naphtol	—	violett	violett	—	bläulichviolett	—
20	— + Salicylsäure	violett	—	grünlichblau	blaugrün	blauviolett	—
21	— + p-Oxybenzoësäure . . .	rothviolett	—	violett	blau	violett	—
22	— + o-Kresotinsäure	violett	blau	grünlichblau	blaugrün	graublau	grünblau
23	— + m-Kresotinsäure. . . .	rothviolett	schmutzigviolett-blau	reinblau	grünlichblau	blauviolett	blau
24	— + α-Naphtolcarbonsäure .	bläulichroth	violettroth	rothviolett	blau	violett	grünlichblau
25	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons + Resorcin (Pat. Nr. 68113)	schmutzigblau-violett	mißfarbig	schmutzigblau	—	—	blau
26	— + Salicylsäure	schmutzigroth-violett	violett	grünblau	grün	—	graublau
27	— + p-Oxybenzoësäure . . .	blauroth	violettroth	violett	violett	rothviolett	violettblau
28	— + Kresotinsäure	schmutzigblau	blau	grün	blaugrün	violett	graublau

Der Farbstoff aus β-Nitroflavopurpurin färbt thonerdegebeizte Wolle violett, chromgebeizte blau; derjenige aus β-Nitroanthrapurpurin blau bezw. grünblau.

Farbstoffe, die sich in kaltem Wasser leicht lösen und welche die Zusammensetzung von Nitropolyoxyanthradichinonen besitzen, bilden sich auch, wenn die nachstehend (siehe Tabelle S. 1723) näher bezeichneten Polyoxyanthrachinone in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger starker Salpetersäure oder mit Salpetersäuredämpfen behandelt werden [1]). Der dabei verlaufende Proceß ist ziemlich complicirt. Die Farbstoffe werden zunächst nitrirt; bei einzelnen (z. B. Alizarinbordeaux) wird außerdem eine Hydroxylgruppe eingeführt, ferner wirkt die Salpetersäure noch in der Weise ein, daß sich die betreffenden Anthradichinone bilden.

Die außerordentlich leichte Löslichkeit in kaltem Wasser, die zweifelsohne durch die vorhandene wahre Chinongruppe bedingt ist, macht diese Farbstoffe speciell für Druckzwecke geeignet. Läßt man ihre wässerigen Lösungen längere Zeit stehen, oder erhitzt man sie zum Kochen, oder behandelt man sie mit schwefliger Säure, so scheiden sich die schwer löslichen Nitrooxyanthrachinone aus.

Die wichtigsten Eigenschaften der neuen, wasserlöslichen Farbstoffe sind in der Tabelle auf S. 1723 zusammengestellt.

Durch Einwirkung von Anthradichinonen auf Phenole oder deren Substitutionsproducte entstehen neue beizenfärbende Farbstoffe [2]). Dabei scheint 1 Mol. des betreffenden Anthradichinons mit 1 Mol. des Phenols zusammenzutreten. Die Combination geschieht am besten in schwefelsaurer Lösung und erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ganz gut läßt sich die Darstellung des Anthradichinons und die Combination desselben mit dem Phenol zu einer einzigen zusammenhängenden Operation vereinigen. Eine Anzahl solcher Farbstoffe, welche sich sehr ähnlich sind, Chrombeizen mehr oder weniger grünstichig blau anfärben, sind in der Tabelle auf S. 1724 mit Anführung der wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt.

Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe.

Alizarinbordeaux und seine Analogen, sowie andere in diese Classe gehörende hydroxylreiche Verbindungen können durch Einwirkung von Ammoniak in neue werthvolle Farbstoffe übergeführt werden [3]). Die dabei stattfindende Reaction scheint einfach in dem Ersatz einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch Amidogruppen zu bestehen; wegen der Anwesenheit der vielen Hydroxylgruppen behalten diese Farbstoffe ihre Eigenschaft, auf Metallbeizen zu ziehen, bei.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70782 vom 27. Oct. 1891 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 70234 vom 16. April 1891; A. Pat. Nr. 476418; Engl. Pat. Nr. 8702, 1891; Franz. Pat. Nr. 213577 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 61919 vom 26. Juli 1890; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. 2. Zus. zu Nr. 206564; D. R.-P. Nr. 72204 vom 16. April 1891; A. Pat. Nr. 476420; Engl. Pat. Nr. 8702, 1891; Franz. Pat. Nr. 213577.

Viele der neuen stickstoffhaltigen Derivate werden beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Abspaltung der Amidogruppe, in die ursprünglichen Oxyanthrachinone zurückverwandelt.

Sämmtliche neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien durch die bedeutend röthere resp. gelbere Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure, durch den blaueren Ton ihrer Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, durch den erheblich blaueren bezw. grüneren Ton der damit erzielten Färbungen, zum großen Theil auch durch die blauere bezw. grünere Farbe ihrer alkalischen Lösungen. Viele der neuen Farbstoffe zeigen eine gewisse Löslichkeit in Barytwasser. Die Ausfärbungen zeichnen sich durch große Echtheit aus.

Ammoniak wirkt auf manche Oxyanthrachinone bereits in der Kälte ein, in allen Fällen aber genügt zur Vollendung der Reaction ein Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak in offenen oder geschlossenen Gefäßen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht also ganz allgemein darin, daß man die betreffenden Oxyanthrachinone mit Ammoniakflüssigkeit so lange stehen läßt oder erwärmt, bis die Farbe der schwefelsauren Lösung einer mit Säure ausgefällten Probe keine weitere Aenderung nach Roth oder Gelb hin mehr zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so verdünnt man mit Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus; z. B.:

100 kg 20 procentiger Alizarinbordeauxpaste,
1000 Liter Wasser und
500 kg Ammoniakflüssigkeit von 20 Proc. Gehalt

werden in einem zur Wiedergewinnung des Ammoniaks versehenen Gefäße langsam auf 80° C. so lange erwärmt, bis eine Probe des mit Säure ausgefällten Farbstoffs in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe löst. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 4000 Liter und fällt kochend mit Schwefelsäure.

Der Farbstoff wird so in Form eines dunkelvioletten, krystallinischen Niederschlages mit grünem Reflex erhalten.

An Stelle der Polyoxyanthrachinone kann man auch die durch Combination von Anthradichinonen mit Phenolen u. s. w. darstellbaren Producte anwenden.

Die wichtigsten Eigenschaften solcher Farbstoffe sind in den auf S. 1727 und 1728 folgenden Tabellen zusammengestellt.

Analoge Farbstoffe werden erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die beim Behandeln von Alizarin [1]), Purpurin [1]), Flavopurpurin [1]), Anthrapurpurin [1]), Anthragallol [1]), Rufigallussäure [1]) und Hexaoxyanthrachinon [2]) mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure entstehenden Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte, z. B.:

Das aus 100 kg 70 procentiger rauchender Schwefelsäure und 10 kg Alizarin nach D. R.-P. Nr. 60855 (S. 1696) erhaltene Reactionsgemisch

[1]) D. R.-P. Nr. 61919 vom 26. Juli 1890 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 66917 vom 13. Nov. 1891; 2. Zus. zu Nr. 61919; Engl. Pat. Nr. 21717 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 8. Zus. (Bayer).

	Farbstoff aus	Lösung in		Färbung auf	
		concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizter Wolle	chromgebeizter Wolle
1.	Alizarinbordeaux + Ammoniak	zinnoberroth	blau	violett	blau
2.	Purpurinbordeaux + Ammoniak	schmutzigroth	blauroth	violettroth	blauviolett
3.	Flavopurpurinbordeaux + Ammoniak	gelblichroth	violettroth	roth	violettroth
4.	Anthrapurpurinbordeaux + Ammoniak	bläulichroth	violett	blauroth	rothviolett
5.	Alizarinpentacyanin + Ammoniak	blauroth	blau	violett	blau
6.	Alizarinhexacyanin + Ammoniak	—	—	violettblau	grünstichigblau
7.	Flavopurpurincyanin + Ammoniak	gelbroth	violettroth	blauroth	violett
8.	Anthrapurpurincyanin + Ammoniak	blauroth	blau	röthlichblau	grünlichblau
9.	Hexaoxyanthrachinon (Patent Nr. 64418) + Ammoniak	roth	violettblau	violett	blau
10.	Pentacyaninchinon + Phenol + Ammoniak	rothviolett	violettblau	blauviolett	blau
11.	Pentacyaninchinon + o-Kresol + Ammoniak	violettroth	blauviolett	—	—
12.	Pentacyaninchinon + p-Kresol + Ammoniak	violett	violettblau	—	—
13.	Pentacyaninchinon + Resorcin + Ammoniak	blau	blauviolett	—	—
14.	Pentacyaninchinon + Hydrochinon + Ammoniak	violettroth	blau	violett	—
15.	Pentacyaninchinon + α-Naphtol + Ammoniak	blauroth	blauviolett	—	—
16.	Pentacyaninchinon + β-Naphtol + Ammoniak	—	—	—	—
17.	Pentacyaninchinon + Salicylsäure + Ammoniak	violett	grünblau	blau	grünblau
18.	Pentacyaninchinon + p-Oxybenzoësäure + Ammoniak	rothviolett	violettblau	violettblau	blau
19.	Pentacyaninchinon + o-Kresotinsäure + Ammoniak	blau	grünblau	blau	grünlichblau
20.	Pentacyaninchinon + m-Kresotinsäure + Ammoniak	violettroth	blau	—	grünstichigblau
21.	Pentacyaninchinon + α-Naphtolcarbonsäure + Ammoniak	blauroth	violett	violett	blau
22.	Hexacyaninchinon + Phenol + Ammoniak	rothviolett	blau	violettblau	—

	Farbstoff aus		Lösung in		Färbung auf	
			concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizter Wolle	chromgebeizter Wolle
23.	Hexacyaninchinon + o-Kresol	+ Ammoniak	rothviolett	violett	violett	blau
24.	Hexacyaninchinon + p-Kresol		violettroth	blau	—	—
25.	Hexacyaninchinon + Resorcin		violett	grünblau	blau	—
26.	Hexacyaninchinon + Hydrochinon		blauroth	blau	violett	—
27.	Hexacyaninchinon + α-Naphtol		—	—	blauviolett	—
28.	Hexacyaninchinon + β-Naphtol		—	violettblau	violett	—
29.	Hexacyaninchinon + Salicylsäure		rothviolett	grünblau	blau	grünlichblau
30.	Hexacyaninchinon + p-Oxybenzoësäure		violettroth	violettblau	violettblau	blau
31.	Hexacyaninchinon + o-Kresotinsäure		blau	grünblau	blau	grünlichblau
32.	Hexacyaninchinon + m-Kresotinsäure		violettroth	blau	violettblau	blau
33.	Hexacyaninchinon + α-Naphtolcarbonsäure		schmutzigviolett	violett	grauviolett	graublau
34.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + Resorcin		graublau	graublau	—	blau
35.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + Salicylsäure		schmutzig-grünlichblau	—	blaugrau	grünlichblau
36.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachionons + p-Oxybenzoësäure		violett	grünblau	violett	blau
37.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + o-Kresotinsäure		schmutzig-grünlichblau	blaugrün	graublau	grünlichblau

wird unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit der doppelten Menge Schwefelsäuremonohydrat vermischt, in 2000 Liter Eiswasser gegossen und der entstehende Niederschlag möglichst kalt abfiltrirt. Man trägt darauf das so erhaltene Zwischenproduct in 150 kg Ammoniakflüssigkeit ein und läßt unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden stehen. Man verdünnt mit Wasser und erhält nach dem Ansäuern den Farbstoff als dunkel gefärbten Niederschlag. Er unterscheidet sich vom Alizarinbordeaux durch die erheblich blauere Farbe der Lösung in Natronlauge und durch den blaueren Ton der damit erzielten Färbungen. Durch längeres Kochen mit starker Natronlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure geht er unter Ammoniakverlust allmälig in Alizarinbordeaux über.

Wie aus den Schwefelsäureäthern des Alizarinbordeaux und seinen Analogen, so entstehen auch aus den bei der Oxydation von Alizarinbordeaux sich bildenden Zwischenproducten, den Dichinonen, durch Einwirkung von Ammoniak neue Farbstoffe, welche die vorgebeizte Wolle in blaueren oder grüneren Tönen anfärben, als die Ausgangsproducte oder die entsprechenden Cyanine [1]).

Man erhält ähnliche Farbstoffe, wenn man in umgekehrter Reihenfolge das trockene Ammoniakproduct aus Alizarinbordeaux- (oder Flavo- oder Anthrapurpurinbordeaux-) Schwefelsäureäther in concentrirter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt [2]).

	Farbstoff aus dem Chinon des Alizarinpentacyanins (Patent Nr. 66153)	Farbstoff aus dem Chinon des Alizarinhexacyanins (Patent Nr. 66153)	Farbstoff aus dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons des Pat. Nr. 64418
Lösung in Natriumcarbonat	blauviolett	violettblau	violett
Lösung in Ammoniak	blauviolett	grünlichblau	violett
Lösung in Natronlauge	blau	grünblau	violettblau
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	violett	roth	bläulichviolett
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	blau	blau	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	grünstichigblau	grünstichigblau	blau

[1]) D. R.-P. Nr. 62019 vom 14. Sept. 1890; Amerik. Pat. Nr. 476419; Engl. Pat. Nr. 17712 (1890); Französ. Pat. Nr. 206564, 3. Zus. (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 64876 vom 5. Oct. 1890, Zus. zu Nr. 62019 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712 (1890); Französ. Pat., 3. Zus. zu Nr. 206564.

Läßt man Ammoniak auf die reinen Anthradichinone (das nach D. R.-P. Nr. 62019 benutzte Zwischenproduct ist ein Gemisch, s. S. 1729), z. B. auf die Chinone des Alizarinpentacyanins, Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons einwirken, so erhält man verschiedene, aber einander sehr ähnliche Farbstoffe, wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich ist [1]).

Die gleichen oder doch sehr ähnliche Farbstoffe gewinnt man auch, und zwar in äußerst bequemer Weise, wenn man das Alizarinpentacyanin, das Alizarinhexacyanin oder das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418, statt sie erst zu Anthradichinonen zu oxydiren und dann mit Ammoniak zu behandeln, direct in ammoniakalischer Lösung oxydirt. Als Oxydationsmittel kann hierbei schon Luftsauerstoff verwendet werden.

	Farbstoff aus Pentacyanin	Farbstoff aus Hexacyanin	Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon des Pat. Nr. 64418
Lösung in Soda	rothviolett	violettblau	violett
Lösung in Ammoniak	rothviolett	blau	violett
Lösung in Natronlauge	blau	grünblau	blauviolett
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	bläulichroth	gelblichroth	rothviolett
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	blauviolett	blau	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	grünstichigblau	grünstichigblau	blau

Anstatt auf diese Polyoxyanthrachinone Ammoniak und Luftsauerstoff einwirken zu lassen, kann man diese (Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon), sowie deren Sulfosäuren bei Gegenwart von Ammoniak mit überschwefelsauren Salzen oxydiren [2]). Der Umstand, daß so die Menge des anzuwendenden Sauerstoffs leicht bemessen werden kann, ist für die praktische Ausführung ein Vortheil.

Der auf diese Weise aus Alizarinbordeaux entstehende Farbstoff ist verschieden von dem, der durch bloßes Erhitzen von Alizarinbordeaux mit Ammoniak entsteht.

Die Farbstoffe aus Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon zeigen im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie die aus den

[1]) D. R.-P. Nr. 66112 vom 27. Jan. 1891; 3. Zus. zu Nr. 62019; Engl. Pat. Nr. 4871 (1891); Amerik. Pat. Nr. 502765; Französ. Pat., 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 79680 vom 15. September 1893; 4. Zus. zu Nr. 62019 (Bayer).

gleichen Polyoxyanthrachinonen nach dem Verfahren von D. R.-P. Nr. 68112 erhaltenen Producte und sind mit denselben jedenfalls identisch.

Die im D. R.-P. Nr. 72204 (S. 1725) beschriebenen Farbstoffe, die aus Polyoxyanthrachinonen und Ammoniak erhalten werden und, wie schon angedeutet, ihre Entstehung jedenfalls dem Ersatz einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch Amidogruppen verdanken, verhalten sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die nicht amidirten Farbstoffe. So gehen sie beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Körper über, welche sich wie Anthradichinone verhalten[1]).

Amidirtes Alizarinbordeaux, in üblicher Weise oxydirt, liefert ein Zwischenproduct, welches durch Natriumbisulfitlösung in den neuen Farbstoff übergeht, der auf chromgebeizte Wolle in rein blauen Tönen färbt.

Amidirtes Pentacyanin giebt unter denselben Umständen ein Product, das Beizen in bedeutend grüneren Tönen anfärbt, wie das Ausgangsmaterial.

Werden die im D. R.-P. Nr. 67102 (S. 1712) besprochenen wasserlöslichen Farbstoffe (welche aus Dinitroanthrachinon und rauchender Schwefelsäure entstehen), sowie die nach D. R.-P. 71435 und 76262 (S. 1712 und 1713) sich bildenden, anstatt mit concentrirter Schwefelsäure auf 130°, mit concentrirtem Ammoniak einige Stunden auf 175 bis 180° C. erhitzt, so gehen sie gleichfalls in blaue, in Wasser schwer lösliche Farbstoffe über, die sich von den Ausgangsproducten durch eine grünere Nüance unterscheiden[2]).

Ganz ähnliche Producte werden erhalten, wenn an Stelle von Ammoniak substituirte Ammoniakbasen (Methylamin, Diäthylamin, aromatische Amine) verwendet werden[3]).

Während somit zahlreiche Oxyanthrachinone mit Ammoniak leicht unter Bildung von neuen stickstoffhaltigen Farbstoffen reagiren, ist dieses bei Anilin, seinen Homologen und Analogen nicht der Fall. Diese treten erst in Reaction bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Borsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Chlorzink u. s. w.[4]), oder ohne solche, wenn die Temperatur entsprechend erhöht wird[5]), doch verläuft der Proceß schwieriger und langsamer.

Dabei findet Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminreste statt.

Zur Verwendung können gelangen: Chinizarin, Purpurin, Oxyanthrapurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthrachryson, Alizarinbordeaux, Alizarinhexacyanin, Hexaoxyanthrachinon, ferner Substitutionsproducte derselben, wie Nitro- und Amidopurpurin, β-Nitroalizarinbordeaux, ferner α-Nitroalizarin, p-Dinitroanthrarufin, Dinitroanthrachryson und Dinithroanthrachrysondisulfosäure (besonders diejenigen Nitrooxyanthrachinone, welche eine NO_2-Gruppe in Para-

[1]) D. R.-P. Nr. 73942 vom 20. Januar 1892; 11. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 1657 (1892); Französ. Pat. Nr. 219069, Zus. (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 77721 vom 24. Juli 1892 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) D. R.-P. Nr. 90720 vom 9. August 1892; Zus. zu Nr. 77721 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 86150 vom 14. October 1894 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 23927 (1894); Französ. Pat. Nr. 243315 und Nr. 243316. — [5]) D. R.-P. Nr. 86539.

stellung zu einer OH-Gruppe enthalten)[1]), ferner Leukochinizarin I und Leukochinizarin II[2]) u. s. w.; und an **Aminen**: Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin Cumidin, Anisidine, Kresidine, α- und β-Naphtylamin, m- und p-Phenylen- bezw. Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Diamidodiphenylmethan.

Im Allgemeinen entsteht kein einheitliches Product, vielmehr meistens ein Gemenge von Körpern, welche in verschiedenem Grade substituirte Derivate des betreffenden Oxyanthrachinons darstellen; so erhält man z. B. beim Erhitzen von Purpurin mit Anilin und salzsaurem Anilin hauptsächlich ein **Monosubstitutionsproduct**, während unter sonst gleichen Umständen, aber bei Ersatz des salzsauren Anilins durch Borsäure, sich vorwiegend ein **Disubstitutionsproduct** bildet:

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_{14}H_5O_2(OH)_2 . NH . C_6H_5$$
$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,H_2O + C_{14}H_5O_2(OH)(NH . C_6H_5)_2.$$

Die neuen Producte unterscheiden sich von den Oxyanthrachinonen dadurch, daß ihre Farbe mehr oder minder stark nach Blau oder Grün verändert ist. Sie sind zum Theil direct Farbkörper oder werden durch Sulfiren oder Nitriren in Farbstoffe umgewandelt.

Eine Anzahl solcher Producte ist nachstehend aufgezählt:

Farbstoff aus	Lösung in Anilin	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach Zusatz von Borsäure
1 Mol. Chinizarin + 1 Mol. p-Toluidin	blau	blaugrün	grünlichblau
1 Mol. Chinizarin + 2 Mol. p-Toluidin (Chinizaringrün)	grün	violett	violett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. Anilin	bläulichroth	rothviolett	blaugrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. Anilin	violettblau	grünlichblau	violett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. p-Toluidin	bläulichroth	rothviolett	blaugrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. p-Toluidin	violettblau	grünlichblau	violett
Purpurin + β-Naphtylamin (directes Product)	violett	violett	blau

[1]) D. R.-P. Nr. 89090 vom 25. Juni 1895; 2. Zus. zu Nr. 86150 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 91149 vom 13. October 1895 (Bayer); 3. Zus. zu Nr. 86150.

Farbstoff aus	Lösung in Anilin	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach Zusatz von Borsäure
Purpurin + p-Phenylendiamin (directes Product)	blau	schmutzigviolett	schmutzigviolett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. Benzidin (directes Product)	rothviolett	violett	schmutziggrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. Benzidin (directes Product)	grünlichblau	blau	blau
Purpurin + Diamidodiphenylmethan	mißfarbig	bläulichroth	bläulichroth
Alizarinbordeaux + Anilin (Farbstoff A)	grünblau	schmutziggrün	rein grünblau
Alizarinbordeaux + Anilin (Farbstoff B)	blauroth	rein blau	rein blau
Alizarinbordeaux + α-Naphtylamin (directes Product)	schmutzigviolett	blau	blau
Alizarinbordeaux + β-Naphtylamin (directes Product)	violett	violettblau	violettblau

Die Monosubstitutionsproducte können statt mit den gleichen Aminen auch mit einem beliebigen anderen Amine condensirt werden; es entstehen dadurch Disubstitutionsproducte, welche die Reste von verschiedenen Aminen enthalten[1]). Ist das angewandte Oxyanthrachinon symmetrisch constituirt, wie z. B. das Chinizarin, so ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Aminreste eingeführt werden, es entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Disubstitutionsproduct. Ist aber das angewandte Oxyanthrachinon unsymmetrisch constituirt, wie z. B. das Purpurin, so erhält man bei verschiedener Reihenfolge der Einführung der Aminreste verschiedene isomere Disubstitutionsproducte.

So bildet sich z. B. aus 1 Mol. Purpurin, 1 Mol. Anilin (in erster Stelle) und 1 Mol. β-Naphtylamin (in zweiter Stelle) ein in dunkelbraunen, stark glänzenden Blättern krystallisirender Körper, der sich in Anilin und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, währenddem durch Einwirkung von 1 Mol. Purpurin auf 1 Mol. β-Naphtylamin (in erster Stelle) und 1 Mol. Anilin (in zweiter Stelle) ein vom vorigen ver-

[1]) D. R.-P. Nr. 86539 vom 24. Februar 1895; Zus. zu Nr. 86150 (Bayer).

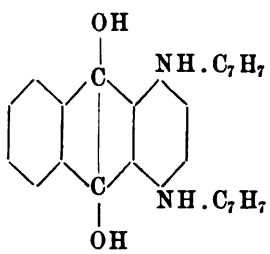
schiedenes Product erhalten wird, das metallglänzende Krystalle darstellt. Die Lösung desselben in Anilin ist violettblau, diejenige in concentrirter Schwefelsäure grünlichblau.

Leukooxyanthrachinone können unter analogen Bedingungen, wie die Oxyanthrachinone selbst, mit aromatischen Aminen condensirt werden (siehe S. 1731). Eine Neuerung in der Darstellung solcher Derivate besteht in der Behandlung der betreffenden Leukokörper (wie Leukochinizarin II = Chinizarinhydrür, Leukoalizarinbordeaux, Leukopentacyanin) mit Aminen, einem Condensationsmittel unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Oxydationsmittels (freier Sauerstoff, Oxyanthrachinone)[1]. Z. B. 10 kg Leukoalizarinbordeaux, 20 kg Alizarinbordeaux, 300 kg p-Toluidin, 20 kg Borsäure werden auf dem Wasserbade unter Zutritt der Luft so lange erhitzt, bis sich die grüne Farbe der Schmelze nicht mehr weiter ändert.

Chinizaringrün bildet sich durch Erhitzen eines Gemisches von Chinizarinhydrür, Chinizarin (als Oxydationsmittel) und Borsäure auf 110 bis 130°. Der Vorgang ist so zu erklären, daß sich das aus dem Chinizarinhydrür zuerst gebildete Leukochinizaringrün durch das Chinizarin zu Chinizaringrün oxydirt, wobei das Chinizarin selbst zu seiner Leukoverbindung reducirt wird, welche nun mit p-Toluidin weiter reagirt unter Bildung einer neuen Menge Leukochinizaringrün. Dieser Proceß wiederholt sich so lange, als noch unangegriffenes Chinizarin vorhanden ist.

Die Leukoverbindungen dieser stickstoffhaltigen Farbstoffe selbst können erhalten werden, wenn man die Leukoderivate der Oxyanthrachinone mit den betreffenden Mono- oder Diaminen bei Abschluß der Luft mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Condensationsmittels und mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels (wie Alkohol, Benzol u. s. w.) erhitzt[2].

So entsteht z. B. aus Chinizarinhydrür (Leukochinizarin II), p-Toluidin und Borsäure beim Erhitzen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom Leukochinizaringrün von der Formel:



An Stelle der Leukoderivate der Oxyanthrachinone können die letzteren selbst unter Zusatz von Reductionsmitteln (Zinkstaub, Eisen, Zinnoxydulsalzen u. s. w.) verwendet werden; so geht z. B. Chinizarin beim Erhitzen mit

[1]) D. R.-P. Nr. 91 150 vom 11. März 1896 (Bayer); 4. Zus. zu Nr. 86 150. — [2]) D. R.-P. Nr. 91 152 vom 11. März 1896 (Bayer).

p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf 80 bis 100° in Leukochinizaringrün über [1]).

Wendet man schwach wirkende Condensationsmittel an, so kann der Vorgang so geleitet werden, daß — sowohl aus den Oxyanthrachinonen wie aus deren Leukoverbindungen — Monoanilide (resp. homologe) der Leukooxyanthrachinone entstehen [2])

Durch Einwirkung von primären, aromatischen Aminen auf die in D. R.-P. Nr. 67102, 71435 und 87729 beschriebenen wasserlöslichen Producte (siehe S. 1712, 1713) bei 190 bis 210°, bis dieselben in angesäuertem Wasser schwer löslich geworden sind, werden ebenfalls neue Farbstoffe erhalten [3]).

Sulfosäuren aus stickstoffhaltigen Oxyanthrachinonderivaten. Das Ammoniakderivat aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther und verwandte Körper lassen sich in Sulfosäuren überführen, die vorgebeizte Wolle blauer färben als Alizarinbordeauxsulfosäure [4]).

Alizarincyanin G, wie die ihm analogen, von Flavo- und Anthrapurpurin abstammenden Producte werden von rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen von 90 bis 150° in Sulfosäuren übergeführt, welche gebeizte Wolle in lebhafteren und klareren Tönen anfärben, als die nicht sulfirten Producte [5]). Mit Thonerdebeizen erhält man blaue, mit Chrombeizen grünblaue Färbungen, die sehr walkecht sind.

Man kann auch die Amidirung und Sulfirung in einen einzigen Proceß zusammenziehen durch Behandeln von Alizarinbordeaux in ammoniakalischer Lösung und in Gegenwart von schwefliger Säure mit überschwefelsauren Salzen [6]). Z. B. 50 kg Alizarinbordeauxpaste (20 procentig) werden in 1500 Liter Wasser und 300 kg Ammoniak (von 20 Proc.) gelöst und darauf mit 30 kg Ammoniumbisulfit und einer Lösung von 18 kg überschwefelsaurem Ammoniak in 100 Liter Wasser versetzt, hierauf auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Probe eine klare Lösung der Sulfosäure giebt. Dann wird zum Kochen erhitzt, mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten die Sulfosäure mit Kochsalz oder Chlorkalium gefällt. Diese stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit blaurother Farbe löst und chromgebeizte Wolle blau anfärbt.

Durch Behandeln der Oxyanthrachinonsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen lassen sich neue Farbstoffe gewinnen. Chinizarinsulfosäure geht beispielsweise in eine wasserlösliche Verbindung über, während aus Pur-

---

[1]) Pat.-Anm vom 23. März 1896; F. Nr. 8961, Zus. D. R.-P. Nr. 91152. — — [2]) Pat.-Anm. F. Nr. 9347 vom 18. August 1896; Zus. zu Pat.-Anm. F. Nr. 9089 (Bayer). — [3]) Pat.-Anm. B. Nr. 13575 vom 8. August 1892; Zus. zu Nr. 77721 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 65650 vom 13. December 1890; Zus. zu Nr. 61919; Engl. Pat. Nr. 1883 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 5. Zus. — [5]) D. R.-P. Nr. 65569 vom 13. December 1890; 2. Zus. zu Nr. 62019; Engl. Pat. Nr. 1883 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 5. Zus. — [6]) D. R.-P. Nr. 82346 vom 18. November 1893; 5. Zus. zu Nr. 62019.

purinsulfosäure, wahrscheinlich unter Abspaltung des Schwefelsäurerestes, ein in Wasser unlöslicher Körper entsteht[1]).

Die Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und primären aromatischen Aminen[2]) liefern beim Behandeln mit Sulfirungsmitteln Sulfosäuren, welche chromirte Wolle violett, blau, grün, violettschwarz bis grünschwarz färben. Die in saurem Bade erzeugten Färbungen lassen sich mit Metallsalzen beliebig nüanciren[3]).

Werden die Leukoverbindungen, welche aus Oxyanthrachinonen und Aminen dargestellt werden können (siehe S. 1734) mit sulfirenden Agentien behandelt, so bilden sich Sulfosäuren[4]). Leukochinizaringrün verwandelt sich z. B. beim Vermischen mit der 5 bis 10 fachen Menge Oleum von 10 bis 20 Proc. SO_3-Gehalt und Stehenlassen bis eine in Wasser gegossene Probe sich vollständig löst, in Leukochinizaringrünsulfosäure um.

Durch Oxydation dieser Leukosulfosäuren entstehen Farbstoffe, welche den beim Sulfiren der Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und aromatischen Aminen sich bildenden analog sind[5]). Da die Schwefelsäure sowohl sulfirend wie oxydirend wirkt, kann der Proceß in eine einzige Operation vereinigt werden.

Die Leukosulfosäuren können auch in saurem Bad auf der Faser fixirt und dann auf dieser durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt werden[5]).

Unter der Bezeichnung „Alizarincyanine" befinden sich im Handel außer dem bereits erwähnten Alizarincyanin R (S. 1709) eine größere Zahl von Farbstoffen, welche die Marken 2R, 3R, RA, RA extra, 3RA, RG, G, G extra, GG, WRR, WRB, GS extra, 3RS, RS, R extra, RR, P führen, und zum Theil aus stickstoffhaltigen, zum Theil aus stickstofffreien Anthracenderivaten bestehen.

Alizarincyanin G in Teig stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Alkohol mit blauvioletter, in Natronlauge oder Ammoniak mit grünblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit johannisbeerrother Farbe auflöst.

Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproductes mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 62505, S. 1705).

Alizarincyanin G eignet sich besonders zum Färben von mit Fluorchrom gebeizten oder mit Kaliumbichromat angesottener Wolle. Dabei entstehen grünstichig blaue Färbungen, die sich durch große Licht- und Alkaliechtheit auszeichnen. Mit Thonerde präparirte Wolle wird blau gefärbt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 86539. — [2]) D. R.-P. Nr. 86150. — [3]) D. R.-P. Nr. 84509 vom 14. October 1894 (Bayer). — [4]) Pat.-Anm. F. Nr. 9273 vom 11. März 1896 (Bayer). — [5]) Pat.-Anm. F. Nr. 8922 vom 11. März 1896 (Bayer). Zus. D. R.-P. Nr. 84509.

Alizarincyaninschwarz G und Alizarinblauschwarz sind Farbstoffe, welche wahrscheinlich zu den Dichinonen gehören.

Alizarincyaninschwarz G stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrothe Lösung; überschüssige Salzsäure scheidet orangerothe Flocken ab. Natronlauge fällt aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken.

Der trockene Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen orangerothe Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz.

Anthrachinolinchinone.

Beim Studium der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf die Farbstoffe der Anthracenreihe erhielt Prud'homme[1]) neue Körper mit färbenden Eigenschaften. Während aus Alizarin hierbei ein Product entsteht, welches in seinen Eigenschaften dem Ausgangsmateriale sehr ähnlich ist, bilden sich aus β-Mononitroalizarin zwei Farbstoffe; der eine färbt Thonerdebeizen catechubraun, der andere violett und Eisenbeizen blau. Angeregt durch diese Versuche, arbeitete Brunck[2]) ein Verfahren zur Darstellung des blauen Farbstoffs aus, der dann auch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik anfangs 1878 unter dem Namen „Alizarinblau" in den Handel gebracht und namentlich als Ersatz des Indigo empfohlen wurde. Die Erfindung erregte damals in Interessentenkreisen berechtigtes Aufsehen, denn schon die ersten Versuche zur Anwendung, namentlich im Kattundruck, erweckten große Hoffnungen[3]). Der hohe Preis, die Concurrenz, welche dem neuen Producte im Methylenblau erwuchs, die relative Lichtunechtheit[4]) drängten den Farbstoff vorübergehend in den Hintergrund. Als es aber den rastlosen Bemühungen Brunck's gelang, die Darstellungsmethode zu vervollkommnen und damit den Farbstoff zu verbilligen und ihn schließlich in eine Form zu bringen, welche eine viel leichtere Application ermöglichte, wurde das Interesse der Färber und Drucker für den Körper neuerdings geweckt und ihm in steigendem Maße dauernd erhalten.

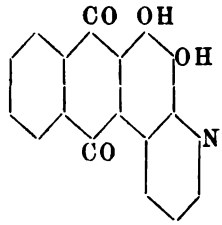
Inzwischen gelang es auch Gräbe[5]), die Zusammensetzung, Constitution und Bildungsweise des Alizarinblau aufzuklären. Danach ist es als Dioxyanthrachinolinchinon aufzufassen, besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und verhält sich demnach zum Alizarin wie das Chinolin zum Benzol. Die Entstehung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

Die Constitution wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

---

[1]) Bull. de la soc. ind. d. Mulhouse 1877, p. 493. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 522 (1878). — [3]) H. Köchlin und Prud'homme, Bull. de la soc. ind. d. Mulhouse 1878 (48), p. 667; Witz, Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 82. — [4]) Witz, Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 572. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 522, 1646 (1878); ibid. 12, 1416 (1879); ibid. 15, 1783 (1882); Ann. Chem. Pharm. 1880, S. 201, 333.



Die Bildung des Alizarinblau ist das erste Beispiel der Synthese eines Chinolinderivates aus Glycerin und einer stickstoffhaltigen aromatischen Verbindung. Die Erkenntniß dieser Thatsache, die wir den Untersuchungen Gräbe's verdanken, führte in der Folge zu der Skraup'schen Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin.

Reines Alizarinblau krystallisirt aus heißem Benzol in bräunlichrothen Nädelchen, die bei 270° schmelzen und sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwer lösen. Es besitzt basische und saure Eigenschaften und bildet mit Säuren braunrothe Salze, die durch Wasser zersetzt werden; mit Basen entstehen saure blau gefärbte und neutrale grün gefärbte Salze, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Die Aluminium- und Chromverbindungen sind violettblau bezw. blau gefärbt. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren und eine Aetherschwefelsäure; mit Benzoylchlorid bildet sich Dibenzoylalizarinblau[1]), $C_{17}H_7NO_2(OCOC_6H_5)_2$. Wird Alizarinblau mit starkem wässerigen Ammoniak auf 200° erhitzt, so erhält man das Amid des Alizarinblau, $C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$, das bei 255° schmilzt[1]).

Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Alizarinblau Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, bei der Oxydation Phtalsäure. Reductionsmittel erzeugen in alkalischer Lösung eine Leukoverbindung, die durch den Sauerstoff der Luft wieder zum Farbstoff oxydirt wird.

Die alkoholische, ammoniakalische Lösung des Alizarinblau zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum[2]).

Ueber die Darstellung des Alizarinblau sind von Koch[3]), Auerbach[4]) und Witz[5]) Angaben gemacht worden, nach denen jedoch nicht die besten Ausbeuten zu erzielen sind. Zudem verläuft die Reaction meist sehr heftig. Letzteres ist zu vermeiden, wenn man beispielsweise wie folgt verfährt.

40 kg β-Nitroalizarin in Teig von 17,5 Proc. Trockengehalt werden mit 3,5 kg Glycerin und 3,5 kg Schwefelsäure von 66° B. in einer Marmitte innig gemischt und während ca. 30 Stunden im Oelbade auf 175° C. erwärmt. Ist die Masse eingetrocknet, so versetzt man mit 3,5 kg Glycerin und 3,5 kg Schwefelsäure von 66° B., welche mit 2 Liter Wasser verdünnt worden sind, und hält die Temperatur während 12 bis 15 Stunden auf derselben Höhe. Nun folgt abermals ein dem zweiten gleicher Zusatz an Schwefelsäure und Glycerin; schließlich wird während ca. 8 bis 10 Stunden weiter auf stets die

---

[1]) Ann. 201, 342. — [2]) Vogel, Berl. Ber. 11, 1371 (1878). — [3]) Monit. scient. 1878, 1163. — [4]) Chem.-Ztg. 3, 525, 682 (1879); „Das Anthracen" von Auerbach, 1880, S. 155. — [5]) Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 82.

gleiche Temperatur erhitzt, bis die Schmelze schön blau und trocken geworden. Darauf muß das Reactionsproduct mit Wasser gut gewaschen werden.

Zweifellos bessere Resultate sind zu erzielen, wenn man an Stelle von β-Nitroalizarin ein Gemenge desselben mit β-Amidoalizarin oder β-Amidoalizarin allein mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt[1]).

Nach neueren Untersuchungen soll ein Zusatz von Arsensäure als Oxydationsmittel[2]) auf die Ausbeute einen guten Einfluß ausüben. Es werden z. B. 17 Thle. Arsensäure in 150 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen mit 45 Thln. Glycerin vermischt; man schüttelt unter Kühlung, um Erhitzung zu vermeiden, gut durch einander und trägt nach und nach 30 Thle. β-Amidoalizarin ein und schüttelt abermals gut um, wobei die ganze Masse zu einem röthlichen festen Brei erstarrt. Nun erwärmt man am Rückflußkühler langsam im Oelbade bis 105° und behält diese Temperatur ca. dreiviertel bis eine Stunde bei, während welcher Zeit der feste Brei allmälig erweicht. Es wird wiederum geschüttelt und die Temperatur langsam auf 110° gesteigert. Die Reaction beginnt schon bei 108° und verläuft gelinde und sehr gleichmäßig. Die Flüssigkeit erhitzt sich während der Reaction nur unbedeutend. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaction, während welcher der Brei in eine dunkelrothe Flüssigkeit übergeht, läßt man den Kolben noch längere Zeit im Oelbade bei ca. 110°, bis die Bläschenbildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit fast vollständig verschwunden ist, gießt dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser und rührt einige Male kräftig um. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltrirt, viermal mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht (100 ccm Schwefelsäure von ca. 96 Proc. auf 6 Liter Wasser) und heiß filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz des Alizarinblau bald krystallinisch ab und sammelt sich am Boden als schwerer brauner Niederschlag. Derselbe wird filtrirt und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Salz zersetzt und es hinterbleibt das freie Alizarinblau als blauer Teig.

Zur weiteren Reinigung wird das Blau mit Wasser angeteigt und Borax hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bräunlichviolett erscheint. Es wird abermals filtrirt und der blaue Rückstand gewaschen, bis das Waschwasser blau abläuft. Die zurückbleibende Borverbindung des Alizarinblau wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtrirt und gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Product rein.

Im Handel findet sich der Farbstoff unter der Bezeichnung Alizarinblau X und R, WX und WR (Badische Anilin- und Sodafabrik), Alizarinblau R und GW (Bayer), Alizarinblau A, D, NW, F, R, RR (Höchst). Alizarinblau AB (British Alizarine Company). Das Handelsproduct stellt in der Regel eine blaue Paste (20procentig) dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Mit Chromoxyd

[1]) Siehe auch Collin, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse vom 14. October 1896; Chem.-Ztg. 92, 925 (1896). — [2]) Berl. Ber. 29, 708 (1896); D. R.-P. Nr. 87 334 vom 25. November 1894 (C. A. Knüppel).

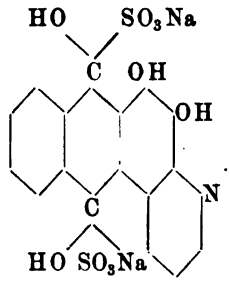
bildet es einen indigoblauen Lack von großer Echtheit, und wird zum Färben und Drucken von Baumwolle, meist in Verbindung mit Chrombeizen, gebraucht.

Anfänglich ist das Blau, nach Art der Indigofärberei, in der Küpe gefärbt worden. Wegen der geringeren Echtheit ist diese Färbeart jedoch längst verlassen.

Die mit Alizarinblau gefärbte Wolle zeichnet sich aus durch große Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren; sie rußt beim Spülen nicht ab und trägt sich nicht weiß, wie küpenblau gefärbte Wolle.

Ein lösliches Natriumsalz des Alizarinblau kommt unter der Bezeichnung Alizarinblau XA (Badische Anilin- und Sodafabrik) und Alizarinblau NA (Bayer) in den Handel, und ist vorzüglich geeignet zum Färben von Wolle in Färbeapparaten.

Alizarinblau S. Wird Alizarinblau mit einer Lösung von Natriumbisulfit einige Zeit sich selbst überlassen, so geht es in Lösung unter Bildung eines Körpers, dem die Formel:



zukommt und der unter dem Namen Alizarinblau S in den Handel gelangt. Dessen Darstellung wurde von Brunck entdeckt und von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik patentirt [1]). Fein vertheiltes Alizarinblau in Teigform (von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt) wird mit 25 bis 30 Proc. einer 30° B. starken Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt und die Mischung 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen. Filtrirt man diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat kann durch Fällen mit Kochsalz oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblau in fester, krystallinischer Form gewonnen werden.

An Stelle von Natriumbisulfit kann man auch die Sulfite von Ammonium, Calcium, Zink, Aluminium u. s. w. [2]) oder Sulfite organischer Basen (Anilin, Chinolin ꝛc.) oder schweflige Säure selbst [3]), und an Stelle des Alizarinblaus dessen Leukoverbindung anwenden [2]). Die Einwirkung wird beschleunigt,

[1]) D. R.-P. Nr. 17295 vom 14. Aug. 1881 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 23008 vom 5. September 1882; Zus. 17695 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); Amerik. Pat. Nr. 258530 (H. Brunck); Engl. Pat. Nr. 3603 (1881); Franz. Pat. Nr. 144386; A. Pat. Nr. 261600 (Gürke); Engl. Pat. Nr. 627 (1882); Engl. Pat. Nr. 4531 1881; A. Pat. Nr. 263964 und 263965 (H. Rose). — [3]) D. R.-P. Nr. 54390 vom 30. April 1890; 2. Zus. Nr. 17695 (Badische Anilin- u. Sodafabrik).

wenn Lösungsmittel des Alizarinblau, wie Alkohol, Essigäther, in einer Menge von 10 bis 15 Proc. der Mischung zugesetzt werden.

Die Lösung von Alizarinblau S besitzt braunrothe Farbe und scheidet beim Zusatz von starken Säuren, oder beim Sättigen mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf ungefähr 70° C. Alizarinblau ab. Man kann dagegen eine Auflösung des Alizarinblau S mit Essigsäure oder Weinsäure, sowie mit Kalk-, Magnesia- und Chromsalzen versetzen, ohne daß bei gewöhnlicher Temperatur Lackbildung erfolgt. Diese Eigenschaft gestattet, die Mischung von Alizarinblau S mit den farblackbildenden Metallsalzen der Faser in Lösung zuzuführen und durch Dämpfen den blauen Farbstoff in der Faser zu fixiren.

Im Handel findet sich der Farbstoff in Teig- oder Pulverform unter den Bezeichnungen Alizarinblau S, SR, Anthracenblau S, Alizarinblau SW, SRW (Badische Anilin- und Sodafabrik), Alizarine Blue soluble powder (British Alizarine Company).

Die festen Handelsproducte stellen ein dunkelviolettblaues Pulver dar, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blaugrün, durch Salzsäure röthlichgelb. Zum Lösen darf nicht zu heißes Wasser angewendet werden, weil sich die Bisulfitverbindung bei 70° zersetzt.

Alizarinblau S eignet sich zum Färben und Drucken aller Gespinnstfasern und wird namentlich mit Chrombeizen fixirt.

Nitroalizarinblau bildet sich durch Einwirkung von wasserfreier Salpeterschwefelsäure auf Alizarinblau [1]). Es stellt ein dunkelgrünlichgraues Pulver dar, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Naphta läßt es sich umkrystallisiren und bildet dann feine Schuppen. Nitroalizarinblau löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe und bildet mit Säuren Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden. Es kann für sich oder mit Bisulfit gelöst zum Färben und Drucken verwendet werden. Die Kalk-, Thonerde-, Chrom- und Eisensalze sind grün.

Amidoalizarinblau entsteht durch Reduction der vorigen Verbindung; es besitzt eine dunkelrothe Farbe und ist, wie die entsprechende Nitroverbindung, in den bekannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich dagegen in Ammoniak mit rein blauer Farbe und bildet, zum Unterschied von Nitroalizarinblau, blaue, schwer lösliche Salze. Mit Säuren entstehen Salze, welche ebenfalls durch Wasser zerlegt werden. Amidoalizarinblau ist ein äußerst ausgiebiger Farbstoff, der rothviolette, aber fast doppelt so starke Färbungen liefert, wie das Alizarinblau. Es kann zum Färben und Drucken von Baumwolle sowohl direct, als gelöst mit Bisulfit verwendet werden [2]).

Alizarinblau-α-monosulfosäure bildet sich durch Erhitzen eines Gemisches von Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure (aus Anthrachinon-α-disulfosäure) und Mononitroalizarin-α-monosulfosäure (oder einem anderen Nitro-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 59190 vom 17. Januar 1891 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 59190.

körper) mit Glycerin und Schwefelsäure auf 100 bis 150° [1]). Die mit Chrombeizen erzeugten Färbungen sind grünstichiger, als die mit Alizarinblau erzielten.

Alizarinblau-β-monosulfosäure [2]) entsteht durch Behandeln von Amido- oder Nitroalizarin-β-sulfosäure mit Glycerin und Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von überschwefelsaurem Ammoniak auf Alizarinblau in Gegenwart von Ammoniak entsteht ein neuer Farbstoff, der auf Chrombeizen grünblaue Nüancen erzeugt [3]). Zu dessen Darstellung vermischt man 100 Thle. Alizarinblaupaste (20 procentiger) mit 100 Thln. Wasser und 400 Thln. Ammoniakflüssigkeit (20 procentiger) und einer Lösung von 16 Thln. überschwefelsaurem Ammoniak in 100 Thln. Wasser und läßt unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden stehen. Unverändertes Alizarinblau wird durch Filtration getrennt; der neue Farbstoff befindet sich in Lösung und fällt durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Er bildet einen grünblauen Niederschlag; der sich in Ammoniak mit grünblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe auflöst. In Natronlauge ist er schwer mit grüner Farbe löslich.

Mit Natriumbisulfit wird er in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt.

Wie die Polyoxyanthrachinone und deren Sulfosäuren, so lassen sich auch Oxyanthrachinolinchinone und ihre Sulfosäuren leicht mit primären aromatischen Aminen condensiren [4]).

Wird z. B. Alizarinblau mit der zwanzigfachen Menge Anilin in Gegenwart von Borsäure erhitzt, so entsteht ein dunkelgraues, in Natronlauge unlösliches Condensationsproduct, das sich beim längeren Kochen mit Alkalien in seine Componenten spaltet. Chromirte Wolle wird von demselben in blaugrünen Nüancen gefärbt.

Werden diese Producte, soweit sie nicht schon SO_3H-Gruppen enthalten, mit sulfirenden Mitteln behandelt, so gehen sie in Sulfosäuren über. Trägt man z. B. das Condensationsproduct aus Alizarinblau und p-Toluidin in die zwanzigfache Menge von Schwefelsäure (66° B.) ein, so bildet sich eine Sulfosäure, welche sich in Natronlauge mit blaugrüner Farbe auflöst und chromirte Wolle in bedeutend grüneren Tönen anfärbt als Alizarinblau [5]).

Aus β-Amidoalizarin lassen sich nach Orth [6]) blaue Farbstoffe gewinnen durch Condensation mit den Aldehyden der Fettreihe, wie Acetaldehyd, Acrolein, Formaldehyd [7]) mittelst Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure. Doch scheinen diese Verfahren keine technische Bedeutung erlangt zu haben.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 50164 vom 21. Oct. 1888 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 15260 (1888) (erloschen). — [2]) D. R.-P. Nr. 50708 vom 11. November 1888 (Bayer); Zus. zu Nr. 50164 (erloschen). — [3]) D. R.-P. Nr. 79680 vom 15. Sept. 1893 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 86539 vom 24. Febr. 1895; Zus. zu Nr. 86150 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 89862 vom 12. November 1895; Zus. D. R.-P. Nr. 84509 (Bayer). — [6]) D. R.-P. Nr. 62703 vom 14. Jan. 1891 (Höchst). — [7]) D. R.-P. Nr. 68649 vom 23. Mai 1891; Zus. zu Nr. 62703 (Höchst).

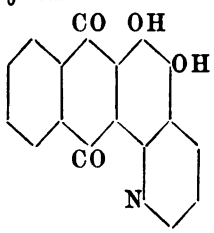
Werden β-Amidoflavopurpurin und β-Amidoanthrapurpurin mit Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol erhitzt, so entstehen graue bis schwarze Farbstoffe [1]).

Alizarinschwarz P ist Flavopurpurin-β-chinolin und stellt eine grünlichschwarze Paste dar; ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, löst sich dagegen in Natronlauge mit schmutziggrüner Farbe und dient in der Druckerei und Färberei in Verbindung mit Chrombeizen; chromgebeizte Wolle wird grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (Höchst) ist die Bisulfitverbindung des Flavopurpurin-β-chinolins, bezw. des Alizarinschwarz P, und entsteht durch Behandeln des letzteren mit Bisulfitlösung.

Es stellt eine braune Lösung dar, welche durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird; Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Soll hauptsächlich in der Druckerei Anwendung finden. Mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle werden in grauen bis schwarzen Tönen angefärbt.

Alizaringrün S [2]). α-Amidoalizarin läßt sich durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzol, in das entsprechende Alizarin-α-chinolin überführen, dem nachstehende Constitutionsformel zukommt:



Es ist dem Alizarinblau also isomer. Durch Reductionsmittel wird der neue Farbstoff in einen in Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslichen Leukokörper übergeführt, welcher durch den Luftsauerstoff schon leicht wieder zu dem Chinolin oxydirt wird.

Durch Destillation mit Zinkstaub im Vacuum entsteht α-Anthrachinolin [3]).

Mit Chrombeizen liefert der Farbstoff auf Baumwolle und Wolle ein schönes Grün, welches sich vor dem mit Cörulein erhältlichen durch größere Reinheit der Farbe auszeichnet.

In Form seiner Bisulfitverbindung kommt er als „Alizaringrün S" in den Handel und giebt namentlich auf Nickelbeizen grüne Nüancen von bedeutender Echtheit. Das Handelsproduct stellt eine blaurothe Paste oder ein Pulver dar, ist in Wasser leicht mit rothviolettter Farbe löslich, in Alkohol unlöslich.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 54624 vom 11. April 1890 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 5780 (1890); Franz. Pat. Nr. 205076. — [2]) D. R.-P. Nr. 67470 vom 6. März 1892 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 14717 (1892); Franz. Pat. Nr. 223766. — [3]) Chem.-Ztg. **19**, 1229 (1895); D. R.-P. Nr. 87334.

In analoger Weise lassen sich die α-Amido- und α-Nitroverbindungen von Anthrapurpurin und Flavopurpurin in Chinoline überführen [1]).

Anthrapurpurin-α-chinolin besitzt bläulichschwarze Farbe und ist in Wasser unlöslich. Das Ammoniaksalz ist dunkelgrünblau und, wie das bläulichgrüne Natriumsalz, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Flavopurpurin-α-chinolin ist grünlichschwarz und bildet, in Wasser aufgeschlämmt, mit wenig überschüssiger Natronlauge ein auch beim Kochen grauviolett bleibendes Salz, das fast unlöslich ist. Ammoniak giebt eine dunkelbräunlichrothe Verbindung. Starke Lösungen von Mineralsäuren erzeugen rothe, durch Wasser zerlegbare Salze.

Zum Färben und Drucken werden die Bisulfitverbindungen dargestellt, die in Wasser leicht löslich sind und Nüancen erzielen lassen, die denen des Alizarin-α-chinolins gleichen.

Sauerstoffreichere Anthrachinolinchinonfarbstoffe erhielt R. Bohn durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau, einer neuen Methode der directen Einführung von Hydroxyl in den aromatischen Kern, welche von ihm und R. E. Schmidt, wie an andern Orten bereits erwähnt, auch auf das Alizarin und andere Oxyanthrachinone mit großem Erfolg angewendet worden ist (s. S. 1696).

Nach den auf die Erfindung bezüglichen Patentschriften [2]) entstehen verschiedene Derivate des Alizarinblau.

Durch gemäßigte Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Alizarinblau bildet sich Alizarinblauschwefelsäure, ein Körper, der sich durch seine Zusammensetzung und sein Verhalten als ein Schwefelsäureester des Alizarinblau kennzeichnet und der durch Säuren in Alizarinblau und Schwefelsäure gespalten wird.

Steigert man die Einwirkung einer rauchenden Schwefelsäure von mäßiger Concentration durch Erhitzen auf Temperaturen über 100°, so entsteht ein beständiges Schwefelsäurederivat, Alizarinblausulfosäure, von der Zusammensetzung einer Monosulfosäure des Alizarinblau.

Durch energische Behandlung mit hochprocentigem Oleum bei niedriger Temperatur wird ein Zwischenproduct erhalten, das nicht, wie die Alizarinblauschwefelsäure, in Alizarinblau zurückverwandelt werden kann, wohl aber durch Säuren (und Alkalien) in einen blaugrünen Farbstoff, Alizarinblaugrün übergeht. (Nach E. R. Schmidt und Gattermann enthält das Alizarinblaugrün eine Monosulfosäure des Monoxyalizarinblau). Der letztere verwandelt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf Temperaturen über 100° in Alizaringrün, das der Hauptsache nach aus einer der vorhin erwähnten Verbindung isomeren Sulfosäure, Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, neben wechselnden Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon besteht [3]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70655 vom 19. Juli 1892 (Höchst); Zus. zu Nr. 67470. — [2]) D. R. P. Nr. 46654 vom 19. Aug. 1888 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. Nr. 399480, Nr. 399481, Nr. 401633, Nr. 401635 (R. Bohn); Engl. Pat. Nr. 14353, Nr. 15121 (1888); Franz. Pat. Nr. 192582; D. R.-P. Nr. 47252 vom 20 Oct. 1888; Zus. zu Nr. 46654 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) E. R. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103.

Beim Erhitzen von Alizaringrün mit niedrigprocentiger, rauchender Schwefelsäure wird Alizaringrünsulfosäure erhalten.

Wird Alizaringrün mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat, so entsteht Alizarinindigblau, das ein Gemenge von Pentaoxyanthrachinolinchinon [1]) mit Tetraoxyanthrachinolinchinon und einer vom letzteren derivirenden Sulfosäure darstellt.

Die genauere Kenntniß der bei dieser Reaction sich vollziehenden Vorgänge und der dabei entstehenden Körper verdanken wir den Untersuchungen von C. Gräbe, E. Rob. Schmidt und L. Gattermann [2]).

Aus einer von Muhlert auf Veranlassung von Gräbe ausgeführten Untersuchung ergab sich zunächst, daß diese Farbstoffe sich nicht vom Alizarinblau selbst, d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau bilden sich zuerst schwefelhaltige Zwischenproducte, welche unter Verlust von SO_2 die höher hydroxylirten Derivate liefern (s. S. 1695).

Alizaringrün, das wesentlich aus Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure besteht, liefert, wie bereits bemerkt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gemenge von Tetraoxyanthrachinolinchinon, einer von diesem sich ableitenden Sulfosäure und ein Pentaoxyderivat. Die Reaction scheint also so zu verlaufen, daß zuerst das Grün in das Tetraoxyderivat übergeht, welches weiter in Sulfosäure und dann in Pentaoxyanthrachinolinchinon verwandelt wird, gemäß den Gleichungen:

$$C_{17}H_5O_2N\left<\begin{matrix}(OH)_3\\SO_3H\end{matrix}\right. = C_{17}H_5O_2N(OH)_4 + SO_2$$

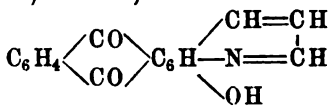
$$C_{17}H_4O_2N\left<\begin{matrix}(OH)_4\\SO_3H\end{matrix}\right. = C_{17}H_4O_2N(OH)_5 + SO_2.$$

	Farbe			
	der freien Verbindung	der Alkalisalze	des Sulfates	der Lösungen in concentr. Schwefelsäure
Anthrachinolinchinon . .	gelb	—	gelb	gelb
Oxyanthrachinolinchinon	ziegelroth	violett	gelbbraun	gelbbraun
Dioxyanthrachinolinchinon	bräunlichviolett	blau oder grün	roth	roth
Trioxy- „	blauviolett	blau oder grün	roth	blauviolett
Tetraoxy- „	blau	blau	dunkelroth	blau
Pentaoxy- „	blau	blau	violett	blau

[1]) E. R. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103. — [2]) C. Gräbe, Berl. Ber. 23, 3739 (1890); 24, 2297 (1891); C. Gräbe u. A. Philips (Ann. Chem. Pharm. 276, 21); E. Rob. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103.

Die Farbe der Hydroxylderivate in freiem Zustande wie in Form der Salze wird um so dunkler, je mehr Hydroxyle eintreten, und geht allmälig von Gelb in Roth, Violett und Blau über, wie vorstehende Zusammenstellung zeigt.

Das Oxyanthrachinolinchinon:

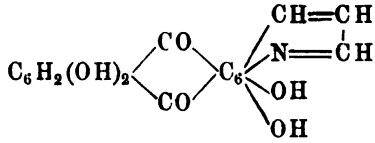


wurde von Gräbe und A. Philips durch Diazotiren von Alizarinblauamid und Verkochen der sauren Flüssigkeit als ein gelbbrauner, in Wasser unlöslicher Körper erhalten. Dieser löst sich wenig in Aether und Benzol mit gelbbrauner Farbe, etwas reichlicher in Eisessig und Alkohol. Er krystallisirt in ziegelrothen Prismen und schmilzt bei 208°.

Trioxyanthrachinolinchinon (Oxyalizarinblau) kann aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Theil des rohen Alizaringrün sowohl durch Sublimation wie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° gewonnen werden (Gräbe und Philips). Das Zerfallen der im Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure beim Erhitzen entspricht genau dem Verhalten der Alizarinsulfosäure [1]). Besser erhält man diese Verbindung nach Schmidt und Gattermann [2]) durch Erhitzen von Alizarinblaugrün mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Oxyalizarinblau krystallisirt aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Blättchen und ist ebenfalls löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Beim Erhitzen bildet es einen orangerothen Dampf und beim Sublimiren blauviolette Nadeln; concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine blauviolette Lösung, Wasser fällt daraus das rothe Sulfat. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien löst es sich mit blauer Farbe, ein Ueberschuß fällt die entsprechenden Salze. Das Spectrum der Lösung in alkoholischem Ammoniak ist beinahe dasselbe wie von Alizarinblau. Vom letzteren unterscheidet es sich in charakteristischer Weise durch das Verhalten gegen wässeriges Ammoniak: Alizarinblau löst sich leicht schon in der Kälte, während das Trioxyanthrachinolinchinon sich darin weder kalt noch beim Erwärmen löst. Seiner Constitution nach ist es ein 3, 4, 5- oder 3, 4, 8-Trioxyanthrachinolinchinon.

Tetraoxyanthrachinolinchinon (Dioxyalizarinblau):



findet sich in geringer Menge im technischen Alizaringrün und Alizarinindigblau. Letzteres enthält dasselbe auch noch in Form einer Sulfonsäure. Identisch mit ihm ist der von R. E. Schmidt und Gattermann [3]) aus Chinalizarin bezw. Alizarinbordeaux (durch Nitriren und Ueberführen des Nitroproductes

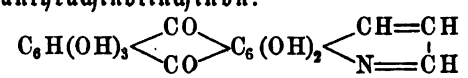
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 573. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 106. — [3]) R. E. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103, (1891); D. R.-P. Nr. 58480 vom 10. Juni 1890 (Bayer).

in das entsprechende Chinolinderivat) erhaltene Körper. Nach dieser Synthese ist diese Verbindung das 3, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinolinchinon.

Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslich und wenig löslich in heißem Chloroform, am besten in heißem Nitrobenzol. Auch in wässerigem Ammoniak ist er unlöslich; Natron- und Kalilauge dagegen liefern blaue Lösungen, aus denen ein Ueberschuß von Alkali die blauen Salze fällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön blauer Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Sulfat in Form dunkelrother Krystalle aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Beim Erhitzen verwandelt sich der Körper in einen violetten Dampf und sublimirt in indigoblauen Nädelchen.

Dieses Chinolinderivat läßt sich durch Oxydation in einen, der Classe der Anthradichinone angehörenden Farbstoff überführen [1].

Pentaoxyanthrachinolinchinon:



ist das letzte Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Alizarinblau und bildet den in Nitrobenzol löslichen Bestandtheil des Alizarinindigblau. Die Hydroxyle nehmen wahrscheinlich die Stellung 3, 4, 5, 6, 8 oder 3, 4, 5, 7, 8 ein. Zu dessen Darstellung wird der rohe Farbstoff (nicht die im Handel befindliche Bisulfitverbindung) gut getrocknet und mit Nitrobenzol einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten dunkelblaue Krystalle. Pentaoxyanthrachinolinchinon läßt sich nicht sublimiren, es verkohlt. Alkohol, Aether und Benzol lösen es kaum, Eisessig in geringer Menge beim Kochen; das beste Lösungsmittel ist Nitrobenzol.

Wässeriges und alkoholisches Ammoniak lösen es mit blauer Farbe, ebenso Kali- und Natronhydrat; ein Ueberschuß der letzteren fällt die blauen Salze.

Pentaoxyanthrachinolinchinon liefert, wie überhaupt die höher hydroxylirten Derivate des Alizarinblau, bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinolinsäure (α, β-Pyridindicarbonsäure), während Alizarinblau bei der Oxydation Phtalsäure giebt. Tritt also Hydroxyl in den sauerstofffreien Kern des Alizarinblau ein, so wird derselbe durch Oxydation zerstört und es bleibt das Pyridin als der widerstandsfähige Kern zurück. Damit ist auch ein Beweis erbracht, daß der Eintritt von Hydroxyl bezw. Sulfoxylgruppen immer im Benzol und nicht im Pyridin erfolgt.

Unter den Bezeichnungen Alizaringrün S und Alizarinindigblau S bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik Farbstoffe in den Handel, welche nach den Angaben der Patentschrift in folgender Weise dargestellt werden.

Alizaringrün S. 10 kg trockenes und fein gepulvertes Alizarinblau werden unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vorsichtig im Verlaufe von acht Stunden in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydrid ein-

[1] D. R.-P. Nr. 68113 vom 27. Febr. 1891; 5. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 4871 (1891); Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer).

getragen. Zur Vervollständigung der Reaction rührt man die Lösung dann noch weitere fünf Stunden bei ca. 50° C. Die Schmelze wird mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. vermischt und nun langsam auf 120 bis 125° C. erhitzt. Nach achtstündigem Erwärmen wird dann in Wasser eingetragen, aufgekocht und nach dem Abkühlen bis auf 50° filtrirt, gewaschen und gepreßt.

Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien wird das Alizaringrün in ähnlicher Weise wie das Alizarinblau in eine leicht lösliche Verbindung, Alizaringrün S, übergeführt.

Alizaringrün S bildet eine gelbbraune Flüssigkeit und wird zum Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide mit Chrombeizen behufs Erzielung blaugrüner Nüancen angewendet. Es besteht vorwiegend aus den Bisulfitverbindungen von Tri- und Tetraoxyanthrachinolinchinon und deren Sulfosäuren.

Alizaringrün SW in Teig und in Pulver wird speciell für Wollfärberei und -druckerei ausgegeben.

Alizarinindigblau S ist die Natriumbisulfitverbindung von Alizarinindigblau und entsteht z. B., wenn man Alizaringrün mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat. Man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, filtrirt den Niederschlag und führt ihn in die wasserlösliche Bisulfitverbindung über.

Alizarinindigblau S bildet eine dunkle, gelblichrothe Flüssigkeit, giebt mit Chrombeize grünlichgraue, dem Indigo ähnliche Töne und kann zum Färben und Drucken angewendet werden.

Für Wolle eignen sich die Marken Alizarinindigblau SW, SMW in Teig und Pulver. Das Handelsproduct stellt ein Gemenge der Natriumbisulfitverbindungen des Pentaoxyanthrachinolinchinons mit Tetraoxyanthrachinolinchinon und dessen Sulfosäure dar.

Zur Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinolinchinone kann man auch folgendermaßen verfahren [1]). Gleiche Theile trockenes Alizarinblau und krystallisirte Borsäure werden mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 260 bis 270° C. erhitzt. Die Reaction geht unter Blaufärbung der Schmelze vor sich und ist beendet, wenn die Farbe der Schmelze sich nicht weiter nach blau hin ändert und die heftige Schwefligsäureentwickelung nachgelassen hat. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht aus einem Gemenge von Di- und Trioxyalizarinblau.

An Stelle von Alizarinblau können die β-Chinolinderivate von Flavo- und Anthrapurpurin und die α-Chinolinderivate des Alizarins, Flavo- und Anthrapurpurins und Sulfosäuren dieser Chinolinderivate der gleichen Reaction unterworfen werden.

Amidirte Farbstoffe, welche auf Beizen blaugrüner, bezw. grüner färben, als die entsprechenden nicht amidirten Ausgangsproducte, werden erhalten

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81961 vom 18. Jan. 1894; 3. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer).

durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinolinchinone mit mindestens drei Hydroxylgruppen [1]). So liefern Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau unter den angegebenen Verhältnissen Producte mit folgenden Eigenschaften:

	Lösung in		Färbung auf	
	concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizte Wolle	chromgebeizte Wolle
Alizarinblaugrün . . .	braungelb	grünblau	blaugrün	blaustichiggrün
Alizaringrün	gelblicholive	grün	„	grün
Alizarinindigblau . . .	schmutzigrothbraun	blaugrün	blaugrau	blaugrün

Di- und Trioxyalizarinblau lassen sich in bekannter Weise (siehe S. 1725) in Chinone überführen [2]), die mit Phenolen condensirt werden können. Dabei entstehen neue Farbstoffe, von denen einige mit ihren wichtigeren Eigenschaften sich nachstehend erwähnt finden.

arbstoff aus		Lösung in			Färbung auf Wolle	
		concentrirter Schwefelsäure	Sodalösung	Natronlauge od. Ammoniak	mit Thonerdebeizen	mit Chrombeizen
em inon Dioxy-arin-u +	Salicylsäure	blau	blaugrün	blaugrün	blaugrau	graublau
	p-Oxybenzoësäure	blau	grünlichblau	grünlichblau	blaugrau	graublau
	o-Kresotinsäure	blau	blaugrün	blaugrün	blaugrau	graublau
Chinon des Alizarin-blau + Salicylsäure		violett	bläulichgrün	blaugrün	grüngrau	graugrün

[1]) D. R.-P. Nr. 72204 vom 16. April 1891 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 71306 vom 3. Juli 1891; Zus. zu Nr. 70234; Engl. Pat. Nr. 13677 (1891); Franz. Pat. Zus. zu Nr. 213577.

Anhang[1]).

Die Farbstoffe der Gruppe des Galleïns, welche ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach hier angereiht werden könnten, sind an einem anderen Orte abgehandelt[2]).

Farbstoffe aus Dinitronaphtalin.

Naphtazarin.

Im Jahre 1886 entdeckte R. Bohn, daß das bereits 1861 von Roussin dargestellte Naphtazarin eine Natriumbisulfitverbindung liefert, die auf Chrombeizen echte schwarze Lacke erzeugt.

Zur Darstellung des Farbstoffes[3]) wird fein vertheiltes Naphtazarin, am besten in 10procentiger Paste, mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht an Natriumbisulfitlösung von 30 bis 40° B. gemischt und einige Tage bei 50 bis 70° sich selbst überlassen. Die filtrirte Lösung enthält die Bisulfitverbindung, die man durch Eindampfen oder durch Aussalzen in fester Form gewinnen kann. Der Farbstoff ist gegen verdünnte Säuren sehr beständig, wird aber durch kohlensaure Alkalien in der Wärme und durch kaustische Alkalien schon in der Kälte zersetzt; durch Ansäuern einer solchen alkalischen Lösung setzt sich Naphtazarin ab.

Das Naphtazarin entsteht durch Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Zinkstückchen in die erhitzte Lösung oder durch Erhitzen des Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure allein. Zur technischen Darstellung wird $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin in schwefelsaurer Lösung mit Schwefelsesquioxyd behandelt oder mit Lösungen des letzteren Körpers, wie sie durch Auflösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure entstehen[4]). 10 Theile gepulvertes $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin werden in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat eingerührt; dazu wird unter Umrühren und indem man die Temperatur nicht über 40° steigen läßt, eine Schwefelsesquioxydlösung, erhalten durch Lösen von 5 kg Schwefel in 50 kg

[1]) Bearbeitet von Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich. — [2]) Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie von Rich. Meyer, 6. Lieferung 1895, S. 1406. — [3]) D. R.-P. Nr. 41518 vom 3. April 1887 (Badische Anilin- und Sodafabrik); A. Pat. Nr. 368054, Nr. 379150; Engl. Pat. Nr. 7833 (1887); Franz. Pat. Nr. 182962. — [4]) D. R.-P. Nr. 7138 vom 20. September 1892 (Bayer).

rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, gegeben. Die Reaction ist beendet, wenn beim Eintragen einer Probe in kaltes Wasser die blaue Lösung des stickstoffhaltigen Zwischenproductes [1]) entsteht, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphtazarin übergeht. Man gießt nun in kaltes Wasser, filtrirt von abgeschiedenem Schwefel ab und erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprünglich blaue Farbe in die rothe des Naphtazarins übergegangen ist. Nach dem Erkalten sammelt man das abgeschiedene, reine Naphtazarin auf einem Filter und wäscht mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction.

An Stelle des Schwefels oder Schwefelsesquioxyds können Substanzen verwendet werden, die leicht Schwefel abgeben, z. B. Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsupersulfid, Chlorschwefel, Salze der Thioschwefelsäure [2]). Die Wirkung dieser Schwefelverbindungen soll darauf beruhen, daß aus ihnen durch die vorhandene Schwefelsäure Schwefelsesquioxyd gebildet wird.

Die Bildung von lästigen Nebenproducten soll vermieden und die Ausbeute an Naphtazarin erhöht werden, wenn die Oxydation des α-Dinitronaphtalins in Gegenwart von Contactsubstanzen, wie Kieselguhr oder Thierkohle, in Schwefelsäurelösung vorgenommen wird [3]).

Nicht nur aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin, sondern auch aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin läßt sich Naphtazarin darstellen [4]). Durch Behandeln mit Schwefelsäure unter Zusatz von Reductionsmitteln, insbesondere aromatischen Aminen, Anilin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin ꝛc., oder Metallen, wie Zinn, Eisen ꝛc., oder reducirend wirkenden Salzen, wird $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin in ein Zwischenproduct umgewandelt, welches durch Verseifung, z. B. durch Kochen mit verdünnten Säuren, in Naphtazarin übergeht. Das Zwischenproduct entsteht auch, wenn $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin (für sich allein oder gemischt mit $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin) in schwefelsaurer Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird [5]).

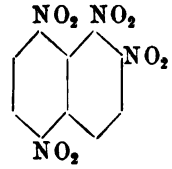
Das Naphtazarin sublimirt in braunen, cantharidenglänzenden Nadeln, welche in Wasser wenig, dagegen leicht und mit rother Farbe von Alkohol und Eisessig gelöst werden. In Alkalien ist es mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Wie bereits bemerkt, entsteht mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Verbindung, die sich gut zum Färben und Drucken eignet. Naphtazarin ist ein vorzüglicher Beizenfarbstoff, der auf Thonerdebeizen violette, auf Chrombeizen violettschwarze Töne erzeugt. Auf chromgebeizter Wolle kann mit hinreichenden Mengen von Farbstoff ein tiefes Schwarz gefärbt werden.

Das Naphtazarin ist neuerdings Gegenstand eingehender Untersuchungen

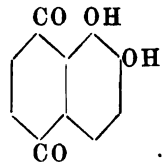
---

[1]) A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer, Berl. Ber. 4, 439 (1871). — [2]) D. R.-P. Nr. 77330 vom 27. Januar 1893 (Bayer); Zus. zu Nr. 71386. — [3]) D. R.-P. Nr. 84892 vom 20. April 1895 (A. Oesinger u. Co.); Franz. Pat. Nr. 250374 vom 19. September 1895; Ch. Gaßmann, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse vom 13. November 1895. — [4]) D. R.-P. Nr. 76922 vom 10. October 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [5]) D. R.-P. Nr. 79406 vom 1. Februar 1894; Zus. zu Nr. 76922 (dieselbe).

gewesen [1]). Durch die Arbeiten von Zincke und Schmidt und durch die von Will nachgewiesene glatte Ueberführung des 1, 2, 5, 8-Tetranitronaphtalins:



in Naphtazarin ist die frühere bereits von Liebermann [1]) vertretene Auffassung des Körpers als die eines Bioxynaphtochinons bewiesen. Das Naphtazarin besitzt also die Constitutionsformel:



und kann somit als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden [2]).

Das Dioxim des Naphtazarins entsteht, wenn Naphtazarin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure in geschlossenen Röhren auf ca. 170° erhitzt wird und krystallisirt in hellbraunen Nädelchen, die sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbbrauner, in Alkalien mit brauner Farbe lösen. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Naphtazarin und Hydroxylamin. Gebeizte Zeuge werden von dem Dioxim nicht angefärbt.

Diacetylnaphtazarin bildet sich beim Kochen des Naphtazarins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und krystallisirt in goldgelben, glänzenden, bei 189° schmelzenden Nädelchen.

Durch Behandeln einer alkoholischen Suspension von Naphtazarin mit Zinnchlorürlösung und etwas Salzsäure in der Wärme geht es in Tetraoxynaphtalin über.

Im Handel findet sich die Natriumbisulfitverbindung des Naphtazarins unter den Bezeichnungen Alizarinschwarz S in Teig, SW, SRW, WR in Teig, Alizarinblauschwarz SW, Naphtazarin S (Badische Anilin- und Sodafabrik).

Die Handelswaare stellt eine braune Paste (oder ein dunkel gefärbtes Pulver) dar, ist in kaltem Wasser nicht, in heißem Wasser mit brauner Farbe löslich; in Alkohol löst sie sich mit gelbbrauner Farbe und grüngelber Fluorescenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunrother Farbe.

Die mit Alizarinschwarz und Chrombeizen erzeugten Färbungen sind durch große Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren ausgezeichnet.

---

[1]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Berl. Ber. 27, 3462 (1894); Th. Zincke u. M. Schmidt, Ann. 286, 27; W. Will, Berl. Ber. 28, 369, 2234 (1895); E. Liebermann, ibid. 28, 1455 (1895). — [2]) Ann. 162, 334 (1872).

Erhitzt man $\alpha_1 \alpha_8$-Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure, so entsteht als Hauptproduct nicht Naphtazarin, wie dies bei Abwesenheit von Borsäure der Fall ist, sondern eine Reihe von Farbstoffen, welche von Naphtazarin verschieden sind [1]). Zu deren Darstellung werden 10 Theile $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin mit 15 Theilen krystallisirter Borsäure und 250 Theilen Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 220° erhitzt, bis die Lösung eine tiefblaurothe Farbe angenommen hat; nach dem Erkalten gießt man in 1000 Liter Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiß. Ungelöst bleiben geringe Mengen von Dinitronaphtalin und ein in Natronlauge mit schmutzigviolettrother Farbe löslicher Farbstoff. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich ein Farbstoff A ab; derselbe wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kochsalz versetzt, wobei sich ein Farbstoff B ausscheidet. (Auch hier lassen sich Zwischenproducte constatiren, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in die eigentlichen Farbstoffe übergehen.)

Der Farbstoff A stellt ein schwarzviolettes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Mit Eisessig entsteht eine schön blaurothe, mit Ammoniak eine violettrothe, mit Natronlauge eine violette und mit concentrirter Schwefelsäure eine johannisbeerrothe Lösung. Chromirte Wolle wird in violetten bis tiefschwarzen Tönen mit röthlichem Stich angefärbt.

Farbstoff B ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in kalter, verdünnter Schwefelsäure, ebenso in Eisessig mit kirschrother und in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe. Die Lösung mit Ammoniak ist carminroth, die mit Natronlauge fuchsinroth gefärbt.

Er färbt auf chromgebeizter Wolle in blaustichigeren Nüancen als Farbstoff A.

Durch Behandeln von Perchlornaphtalin mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäureanhydrid, am besten in Form von hochprocentiger Schwefelsäure, bei Temperaturen von ca. 50° bis zur Bildung einer violetten Schmelze und Erhitzen des dabei entstandenen Zwischenproductes mit concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 200° entsteht ein neuer Farbstoff, der als ziegelrothes, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver erhalten werden kann [2]). Färbt Thonerdebeizen bordeauxroth, Chrombeizen schwarzbraun bis schwarz an.

Die Schwefelsäure dürfte auf das Perchlornaphtalin ähnlich wirken, wie auf Alizarin bei der Bildung von Alizarinbordeaux, d. h. wesentlich oxydirend und dabei das Chlor ganz oder theilweise eliminirend.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon [3]) bildet sich ein dem Naphtazarin sehr ähnlicher Körper, das Isonaphtazarin, ein beizenfärbender Farbstoff, dessen Lacke übrigens geringe Lichtechtheit zeigen.

Wird β-Naphtochinon mit Eisenchloridlösung erwärmt, so entsteht ein Oxydationsprodruct von der Formel $C_{20}H_{10}O_5$, ein Di-β-naphto-

[1]) D. R.-P. Nr. 82574 vom 28. Januar 1894 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 66611 vom 30. Januar 1892 (Badische Anilin- und Sodafabrik), erloschen. — [3]) E. Bamberger u. M. Kischelt, Berl. Ber. 25, 133 (1892).

chinonoxyd, das beim Kochen mit Wasser in Hydrate übergeht, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und durch Säuren wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandelt werden. Die Hydrate färben ungebeizte Wolle braun bis schwarz, chromgebeizte Wolle rothbraun und Seide rothbraun an [1]).

Durch Einwirkung alkalischer Reductionsmittel auf Dinitronaphtalin sind schon in den ersten Jahren der Entwickelung der Theerfarbenindustrie Farbstoffe dargestellt worden [2]), ohne daß sie technische Verwendung gefunden hätten. Neuerdings ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen, auf diesem Wege werthvolle Farbstoffe ebensowohl in Substanz herzustellen als auch auf der Faser zu erzeugen.

Wird $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin oder ein Gemisch desselben mit $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin in alkalischer Lösung mit Traubenzucker reducirt, so geht dasselbe allmälig mit grünlicher, dann brauner bis violetter Farbe in Lösung. Es scheidet sich ein unlöslicher, violetter, metallglänzender Körper aus, der sich auf Baumwolle mit violettschwarzer bis schwarzer Farbe fixiren läßt, indem man dessen Darstellung mit dem Färben oder Drucken zu einer einzigen Operation vereinigt [3]).

Durch Behandlung mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Producte [4]).

Ein als „Farbstoff B" bezeichneter Körper bildet sich durch Aufkochen von 50 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 6000 Liter Wasser und Versetzen mit 200 kg krystallisirtem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9 H_2O$), Kochen etwa $^1/_2$ Stunde, d. h. bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen, Filtriren und Versetzen der violetten Lösung mit 500 kg Salzsäure. Nach zweistündigem Kochen wird filtrirt und gewaschen. Zur weiteren Reinigung kocht man mit 5000 Liter einer zehnprocentigen Sodalösung, filtrirt von einem in Lösung gegangenen „Farbstoff C" ab, wäscht aus und verwendet den auf dem Filter gebliebenen Rückstand zweckmäßig in Pastenform.

Der so gewonnene „Farbstoff B" stellt eine bläulichschwarze Paste oder, in trockenem Zustande, ein kupferglänzendes Pulver dar, das in concentrirter Schwefelsäure, selbst in der Wärme, fast unlöslich ist, desgleichen in Natronlauge. Beim Erwärmen mit Sodalösung bezw. Natronlauge und Traubenzucker entsteht eine schwärzlichgrüne Lösung. Auf ungebeizter Baumwolle können nach einem besonderen Färbeverfahren (s. unten) schwarze Färbungen von hervorragender Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Säure und Seife erzeugt werden.

Behufs Gewinnung des „Farbstoffes C" rührt man 50 kg Dinitronaphtalin mit 160 Liter Wasser an und versetzt unter Abkühlen mit 165 kg krystallisirtem Schwefelnatrium, rührt etwa fünf Stunden bezw. so lange, bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen ist, verdünnt mit 500 Liter Wasser,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 83042 vom 4. December 1894 (H. Michelhaus). — [2]) Bolley's chem. Technologie d. Gespinnstfasern, 3. Lief. 1874, S. 359. — [3]) D. R.-P. Nr. 79208 vom 28. Mai 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 84989 vom 28. Mai 1893; A. Pat. Nr. 545336, Nr. 545337; Engl. Pat. Nr. 10996, (1893); Franz. Pat. Nr. 237610.

filtrirt, säuert kalt mit 300 kg Essigsäure an, filtrirt wiederum und wäscht aus. Zur weiteren Reinigung kocht man mit 5000 Liter einer 10procentigen Sodalösung, filtrirt von ungelöstem „Farbstoff B“ ab, fällt aus dem Filtrat den „Farbstoff C“ mit Essigsäure oder Salzsäure, filtrirt, wäscht und verwendet das Product in Pastenform. Es stellt einen grünschwarzen Teig oder, getrocknet, ein blauschwarzes Pulver mit Metallglanz dar, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in heißer Sodalösung mit violetter, in Natronlauge von 30° mit bläulichviolettter und in Schwefelnatriumlösung mit violetter Farbe. In heißem Kalkwasser entsteht eine violettrothe Lösung mit grüner Fluorescenz; Soda (oder Natronlauge) und Traubenzucker geben beim Erhitzen eine violette, dann bläuliche Lösung. Baumwolle wird in schönen schwarzen Tönen angefärbt.

Diese Farbstoffe lassen sich nicht nach den üblichen Färbe- und Druckmethoden auf der Faser befestigen. Sie werden durch Kochen der Faser mit dem Farbstoff bei Gegenwart von Soda (oder Natronhydrat, Wasserglas, Schwefelnatrium ꝛc.) mit oder ohne Mitwirkung von Traubenzucker oder Milchzucker fixirt [1]).

Die Farbstoffe lassen sich auch direct auf der Faser erzeugen, indem man letztere z. B. mit der durch Gummi ꝛc. verdickten Mischung von Dinitronaphtalin und Schwefelnatrium imprägnirt, trocknet und die Farbe durch schwaches Dämpfen oder durch eine Säurepassage entwickelt [2]).

Einen wasserlöslichen Farbstoff kann man erhalten, wenn man den in kalter Natronlauge unlöslichen „Farbstoff B“ (oder Gemische desselben mit „Farbstoff C“) mit verdünnter Natronlauge oder anderen, stark alkalischen Lösungen, wie z. B. Natriumsulfid, bei 100° C. bis zur Lösung erhitzt. Der in Wasser leicht lösliche Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz [3]).

Im Handel finden sich hierher gehörige Producte unter nachstehenden Bezeichnungen.

Echtschwarz B [3]) entsteht durch Behandlung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung und stellt eine schwarzblaue, in Wasser oder Alkohol unlösliche Paste dar, die ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade echt schwarz färbt.

Echtschwarz BS [4]) ist das Einwirkungsproduct von Alkalien auf Echtschwarz B. Bildet einen blauschwarzen Teig, der in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Aus den Lösungen ist der Farbstoff durch Säuren fällbar. In trockenem Zustande löst er sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe. Färbt, mit der fünf- bis achtfachen Menge Wasser verdünnt, vegetabilische Fasern und Seide direct in der Kälte echt tiefschwarz.

Einen, ungebeizte Baumwolle schon in kaltem Bade intensiv und echt blau anfärbenden Farbstoff erhalten die Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85328 vom 15. Aug. 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 84989. — [3]) D. R.-P. Nr. 88847 vom 1. November 1894 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. 543576; Engl. Pat. Nr. 22603, (1894); Franz. Pat. Nr. 243142. — [4]) Chem. Industrie 1896, S. 7. — [5]) Ibid. 1896, S. 525.

durch Erhitzen (oder Verschmelzen) von $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 8 bis 16 Theilen eines Schwefelalkalis in wässeriger Lösung oder Suspension[1]).

Behandelt man $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit Traubenzucker (oder Milchzucker, Schwefelnatrium, Zinnoxydulnatron, Zinkstaub) in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich ein blauvioletter, in Wasser vollkommen löslicher Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in ungesäuertem Bade in lebhaften violettblauen Tönen anfärbt[2]). Er ist in Natronlauge mit blaugrüner, in Ammoniak mit rein blauer Farbe löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung mit grüner Fluorescenz, in Alkohol ist der Farbstoff fast unlöslich.

Derselbe Farbstoff entsteht, wenn $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin zuerst mit Sulfiten oder Bisulfiten in der Wärme behandelt und alsdann die erhaltene Lösung bei circa 80° mit den erwähnten Reductionsmitteln versetzt wird[3]).

Bei Anwendung von $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin wird ein brauner Farbstoff[4]) und indem man ein Gemisch von $\alpha_1 \alpha_4$- und $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin mit Sulfiten und Traubenzucker 2c. behandelt, ein violettschwarzer bis schwarzer Farbstoff[5]) erhalten.

Wird $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit schwach rauchender Schwefelsäure so lange behandelt, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst, so erhält man durch Eingießen der Schmelze in Wasser, Filtriren des gebildeten Niederschlages und Umkrystallisiren des trockenen Körpers aus Eisessig eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche die Faserstoffe nicht anfärbt, jedoch in Farbstoffe übergeführt werden kann[6]).

Ein ähnliches Product wird aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin erhalten[7]).

Aus Dinitrochlornaphtalin läßt sich durch Behandeln mit Schwefelalkalien, Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Säuren ebenfalls ein schwarzer Farbstoff herstellen[8]). Dieser bildet ein grünlichschwarzes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure unlöslich, in heißer Natronlauge und Schwefelnatrium löslich ist, und ungebeizte Baumwolle in kaltem und heißem Bade in graublauen bis schwarzen Nüancen anfärbt, die sehr alkali-, säure-, seife- und waschecht sind.

Galloflavin.

Dieser Farbstoff wurde 1886 von R. Bohn durch gemäßigte Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung gewonnen[9]).

---

[1]) P.-A. F. Nr. 8283 vom 3. Mai 1895 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 88236 vom 23. November 1895, D. R.-P. Nr. 92471 vom 14. Juni 1896, 1. Zus. zu Nr. 88236 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) D. R.-P. Nr. 92471 vom 14. Juni 1896 (dieselbe); 1. Zus. z. D. R.-P. Nr. 88236. — [4]) P.-A. B. Nr. 19518 vom 19. August 1896; Zus. zu Nr. 88236. — [5]) D. R.-P. Nr. 92472 vom 18. August 1896 (dieselbe); 2. Zus. z. D. R.-P. Nr. 88236. — [6]) D. R.-P. Nr. 90414 vom 12. November 1895 (dieselbe). — [7]) D. R.-P. Nr. 91391 vom 27. Juni 1896; Zus. z. D. R.-P. Nr. 90414 (dieselbe). — [8]) A. P. Nr. 560334 vom 19. Mai 1896 (Bayer). — [9]) D. R.-P. Nr. 37934 vom 20. April 1886; A. Pat. Nr. 348613; Engl. Pat. Nr. 6413, (1886); Franz. Pat. Nr. 175835.

Zu seiner Darstellung [1]) verwendet man am besten nur wenig mehr wie 2 Molecüle KOH auf 1 Molecül Gallussäure und verfährt folgendermaßen. Man löst 50 g Gallussäure in 875 ccm Alkohol (95 Proc.) und 1 Liter Wasser und kühlt die Flüssigkeit so stark ab, daß sie eine Temperatur von — 5° bis + 5° annimmt. Dann versetzt man mit 135 ccm Kalilauge von 30°B. und leitet während fünf Stunden Luft ein. Es scheidet sich das in verdünntem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz des Galloflavins aus. Dasselbe wird abfiltrirt, abgesaugt oder gepreßt, in warmem Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt. Wird vor dem Ansäuern das Salz mit Wasser bei Luftabschluß auf 90° erwärmt und dann mit Salzsäure gefällt, so erhält man das Galloflavin in Form grünlichgelber Krystallblättchen.

Die ausgeschiedene Farbsäure wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und kann nach dem Auswaschen direct zum Färben und Drucken verwendet werden.

Die Bildung des neuen Farbstoffs erfolgt besser bei Gegenwart von Kalihydrat wie von Aetznatron, ferner ist es zweckmäßiger, in alkoholischer wie in wässeriger Lösung zu arbeiten. Alkohol wirkt offenbar in der Art günstig ein, daß sich das Kaliumsalz des Galloflavins in unlöslichem Zustande ausscheidet und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt wird.

Galloflavin ist am nächsten mit der Ellagsäure verwandt, unterscheidet sich aber von dieser durch seinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, sowie dadurch, daß es mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure die für die Ellagsäure charakteristische Rothfärbung nicht zeigt.

Dem Galloflavin kommt wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_6O_9$ zu [2]); es leitet sich vielleicht vom Diphenylenketonoxyd ab. Die Bildung erfolgt im Sinne nachstehender Gleichung:

$$2\,C_7H_6O_5 + 4\,KOH + 2\,O_2 = \underset{\text{Galloflavinkalium}}{C_{13}H_4O_9K_2} + K_2CO_3 + 6\,H_2O.$$

Galloflavinkalium stellt ein grünlichgelb gefärbtes Salz dar, das in Alkohol unlöslich und sehr wenig löslich in kaltem Wasser ist. Beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Spaltung ein und es scheidet sich freies Galloflavin aus.

Beim Erwärmen von Galloflavin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine leicht krystallisirbare Acetylverbindung, die wahrscheinlich vier Acetyle enthält.

Galloflavin, aus der alkalischen Lösung gefällt, bildet grünlichgelbe Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich sind; besser löst es sich in Eisessig und noch reichlicher in Anilin. In Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich; an der Luft werden diese Lösungen dunkel gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, Wasser scheidet aus dieser Lösung den Farbstoff wieder unverändert aus.

---

[1]) R. Bohn u. C. Gräbe, Berl. Ber. 20, 2328 (1887). — [2]) Berl. Ber. 15, 2327 (1887).

Farbstoff aus	Aussehen des Farbstoffes in		Löslichkeit in Wasser		Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Natriumcarbonat	Natronlauge	Alkohol	Färbung auf chromgebeizter Wolle
	Teigform	Pulver	kalt	heiß					
Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure)	gelb	bräunlichgelb	unlöslich	etwas löslich	bräunlichgelb	schmutzig grünlichgelb	schmutzig bräunlichgelb	ziemlich leicht löslich, gelb	rein gelb
m-Oxybenzoësäure	gelb bis bräunlichgelb	gelbbraun	dgl.	dgl.	röthlichgelb	röthlichgelb	bräunlichgelb	ziemlich leicht löslich, röthlichgelb	rein gelb
Sym. m-Dioxybenzoësäure	gelb bis grünlichgelb	grünlichgelb	dgl.	unlöslich	gelb	erst gelbe, dann grüne Lösung, bei großem Ueberschuß gelb mit brauner Fällung	gelbroth	ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich	kräftiges röthliches Gelb
Sym. m-Dioxybenzoësäureäthylester	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Gallussäure	hellgrüngelb	hellgelblich	dgl.	dgl.	dgl.	erst blau bis blaugrün, im Ueberschuß grüne Fällung	grünlichgelb	schwer löslich	grünlichgelb
Gallussäureäthylester	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Tannin	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.

Galloflavin bildet mit den Oxyden von Aluminium und Chrom gefärbte unlösliche Salze. Der Thonerdelack ist grünlichgelb; der gelbe Chromlack zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen Seife und Licht aus.

Das Handelsproduct stellt eine matt grünlichgelbe Paste (20 procentig) dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich ist.

Der Farbstoff wird ausschließlich auf Chrombeizen für Baumwolle, Wolle und Seide in der Färberei und Druckerei für sich allein oder in Combination mit Alizarinfarbstoffen angewendet. In der Wollfärberei wird er an Stelle des Gelbholzes benutzt; die erzeugten Färbungen besitzen aber eine geringe Lichtechtheit.

Durch Oxydation von aromatischen Oxycarbonsäuren in schwefelsaurer Lösung mittelst überschwefelsaurer Salze oder direct durch den elektrischen Strom lassen sich Beizenfarbstoffe darstellen, welche auf chromgebeizter Wolle sehr schöne, kräftige, gelbe Nüancen liefern, die sich zum Theil durch große Licht- und Walkechtheit auszeichnen und die hinsichtlich ihrer Färbeeigenschaften dem Galloflavin nahe zu stehen scheinen [1]). Man verfährt zu deren Darstellung folgendermaßen. Die Oxycarbonsäuren werden in Schwefelsäure gelöst und mit der zweifach molecularen Menge eines überschwefelsauren Salzes versetzt. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; Erwärmen beschleunigt sie; die Schwefelsäure kann in den verschiedensten Concentrationen angewendet werden, ohne daß das Resultat wesentlich geändert wird, und ebenso kann auch die Menge des Persulfates variiren. An Stelle eines überschwefelsauren Salzes kann auch direct die oxydirende Wirkung des elektrischen Stromes benutzt werden.

Die Eigenschaften einiger, nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffe sind in der Tabelle auf S. 1758 zusammengestellt.

Trioxybenzophenon und Gallacetophenon.

Im Jahre 1889 hat R. Bohn [2]) die Bedeutung der aromatischen Oxyketone als Farbstoffe erkannt und darauf hingewiesen, daß dieselbe durch das Vorhandensein von zwei benachbarten Hydroxylgruppen bedingt ist. Solche Oxyketonderivate können erhalten werden:

a) durch Condensation von fetten oder aromatischen Carbonsäuren bezw. deren Substitutionsproducten mit Pyrogallol;

b) durch Condensation von Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure mit anderweitigen Phenolen;

c) durch Condensation mit den Chloriden bezw. Anhydriden der betreffenden Carbonsäuren (an Stelle der freien Säuren) [3]).

Man kann z. B. wie folgt verfahren:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85390 vom 12. März 1895 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 49149 vom 24. April 1889 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. Nr. 415088; Engl. Pat. Nr. 8373 (1889); Nr. 9447 (1889); Nr. 9428 (1889); Franz. Pat. Nr. 198281. — [3]) D. R.-P. Nr. 50451 vom 28. Mai 1889; 2. Zus. zu Nr. 49149.

50 kg Pyrogallol werden mit 50 kg Benzoësäure bei 145° verschmolzen und in die Schmelze unter stetigem Rühren nach und nach 150 kg Chlorzink eingetragen. Nach etwa drei Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Die Schmelze wird in 300 Liter kochenden Wassers gelöst, zweckmäßig unter Zusatz von Thierkohle zwei Stunden lang gekocht und filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich der Farbstoff in Form hellgelber Nadeln aus. Die Krystalle enthalten ein Molecül Krystallwasser und schmelzen bei 137 bis 138° (bezw. 140 bis 141°)[1]. An Stelle der Benzoësäure kann man Benzoylchlorid[2], Benzoësäureanhydrid[1] oder Benzotrichlorid[3] anwenden. Der gebildete Farbstoff ist Trioxybenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$; er löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Die Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind intensiv gelb gefärbt. In überschüssiger Natronlauge gelöst, zieht er begierig Sauerstoff aus der Luft an unter Bildung eines grünen Oxydationsproductes. Er krystallisirt in gelben Nadeln und liefert eine Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 117° C.[1].

Im Handel findet sich der Farbstoff unter der Bezeichnung Alizaringelb A in Form einer graugelben Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt, die mit Thonerde gebeizte Baumwolle goldgelb färbt. Er wird namentlich im Kattundruck angewandt[4]. Die erzeugten Färbungen zeichnen sich durch Echtheit gegen Licht, Luft, Säuren, Alkalien und Seifen aus.

Alizaringelb C (Gallacetophenon) ist das Einwirkungsproduct von Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol[5] und stellt ebenfalls eine graugelbe Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt dar.

In reinem Zustande bildet es gelbliche oder weiße Blättchen, die bei 168° schmelzen und sich in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht lösen. In Alkohol ist der Körper leicht löslich, ebenso in Natronlauge mit bräunlicher, in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Mit Thonerdebeizen entstehen grünstichiggelbe Töne, mit Chrombeizen braune und mit Eisenbeizen graue bis schwarze Färbungen. Gallacetophenon hat seiner antiseptischen Eigenschaften wegen auch Aufnahme in den Arzneimittelschatz gefunden. Es ist viel weniger giftig als Pyrogallol.

Diese beiden Farbstoffe eignen sich hauptsächlich als Ersatz des schönen, aber wenig echten Kreuzbeerengelbs.

Von anderen, hierher gehörigen Farbstoffen, die jedoch keine technische Verwendung gefunden zu haben scheinen, seien nachstehend einige erwähnt:

Trioxymonochlorbenzophenon[6] (aus Pyrogallol und p-Chlorbenzoësäure);

Tetraoxybenzophenon[6][7] (aus Pyrogallol und Salicylsäure);

---

[1]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 295; Berl. Ber. 24, 967 (1891). — [2]) D. R.-P. Nr. 50451. — [3]) D. R.-P. Nr. 54661 vom 6. Mai 1890 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 50234 vom 28. Mai 1889. — [5]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chem. 1881, 23 (N. F.) 538. — [6]) D. R.-P. Nr. 49149. — [7]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 295.

Tetraoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und m-Oxybenzoösäure);
Tetraoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und p-Oxybenzoösäure);
Tetraoxyphenyltolylketon[1]) (aus Pyrogallol und m-Kresotinsäure);
Pentaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und β-Resorcylsäure);
Pentaoxybenzophenon[1]) (aus Gallussäure und Resorcin);
Hexaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und Gallussäure);
Hexaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure);
Trioxyäthylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Propionsäure);
Trioxypropylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Normalbuttersäure);
Trioxybutylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Valeriansäure);
Tetraoxynaphtylphenylketon[2]) [3]) (aus Gallussäure und α-Naphtol);
Trioxyphenyltolylketon[3]) (aus Pyrogallol und α-Toluylsäure).

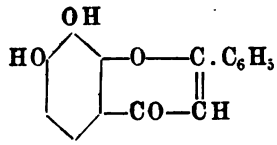
Andere Oxyketone erhalten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) aus Protocatechusäure. Durch Erhitzen derselben mit Brenzcatechin in Gegenwart von Chlorzink entsteht ein Tetraoxydiphenylketon; ein Pentaoxydiphenylketon vom Schmelzpunkt 145° bildet sich durch Einwirkung von Protocatechusäure auf Pyrogallol. Auch diese Farbstoffe erzeugen auf chromgebeizter Baumwolle und Wolle gelbe Färbungen, welche sich durch große Echtheit auszeichnen.

Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3CO.CH_2Cl$, entsteht durch Behandeln von Pyrogallol mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid. Mit Bromessigsäure läßt sich in analoger Weise Gallobromacetophenon gewinnen[5]).

Aus Gallochloracetophenon lassen sich neue Farbstoffe darstellen. Nach den Untersuchungen von P. Friedländer und H. Rüdt[6]) condensiren sich Benzaldehyde mit o-Oxyacetophenonalkoholen zu Körpern, welche auch entstehen, wenn an Stelle des Alkohols ihre inneren Anhydride oder die entsprechenden o-Oxychlor-(brom-)acetophenone angewendet werden. Die neuen Substanzen sind in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und, sofern sie zwei Hydroxylgruppen in der o-Stellung enthalten, kräftige Beizenfarbstoffe. Solche werden erhalten, wenn Gallochloracetophenon mit Benzaldehyd[7]) oder m-Oxy-, m-Nitro- und m-Amidobenzaldehyd in verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge in der Kälte oder mit Kreide bei Siedetemperatur behandelt werden. Der aus Benzaldehyd und Gallochloracetophenon sich bildende Farbstoff giebt mit Thonerdebeizen gelbe [bezw. orange[8])] und mit Chrombeizen braune Lacke und ist nach Friedländer und Rüdt wahrscheinlich ein Dioxyflavin[8]):

---

[1]) D. R.-P. Nr. 49149. — [2]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 313; Berl. Ber. 24, 967 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 50450. — [4]) D. R.-P. Nr. 72446 vom 10. November 1891 (Höchst). — [5]) M. Nencki, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1, 110 (1893); [Berl. Ber. 26, R., 587 (1893)]. — [6]) Berl. Ber. 29, 878, 1751 (1896). — [7]) D. R.-P. Nr. 89602 vom 21. Januar 1896 (Cassella). — [8]) P. Friedländer u. R. Löwy, Berl. Ber. 29, 2430.



das mit den natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen in naher Beziehung steht, während ihn L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[1]) als ein Oxindogenid von der Formel

$$C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C = CH.C_6H_5$$

auffassen.

Interessante Untersuchungen über Oxyderivate des Benzophenons sind von A. Komarowsky und St. v. Kostanecki[2]) und von E. Nölting und A. Meyer[3]) veröffentlicht worden.

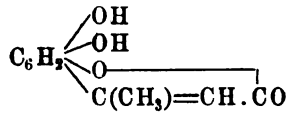
Styrogallol.

Durch Einwirkung von Zimmtsäure auf Gallussäure bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels entsteht Styrogallol[4]), das nach den Untersuchungen von v. Kostanecki[5]) als ein Dioxyanthracumarin aufzufassen ist. Es färbt Thonerdebeize orangegelb, hat aber keine technische Verwendung gefunden.

Dibromdioxy-β-methylcumarin.

Unter der Bezeichnung „Anthracengelb" wird von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. ein Farbstoff in den Handel gebracht, welcher durch Bromiren des Dioxymethylcumarins gebildet wird[6]).

Dioxy-β-methylcumarin



bildet sich in theoretischer Menge[7]) durch Condensation von Pyrogallol und Acetessigäther; es krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln, die bei 235° schmelzen und besitzt bereits einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, indem es Wolle in saurem Bade oder chromgebeizte Wolle in neutralem Bade anfärbt; die Bäder werden jedoch nur theilweise ausgezogen. Dieser Uebelstand

[1]) Berl. Ber. 29, 1886 (1896). — [2]) Ibid. 27, 1997 (1894). — [3]) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse, 18. Juni 1894. — [4]) D. R.-P. Nr. 40375 vom 24. October 1887; Berl. Ber. 20, 2588. — [5]) Berl. Ber. 20, 3143 (1887). — [6]) D. R.-P. Nr. 52627 vom 30. November 1889; Engl. Pat. Nr. 8411 (1890). — [7]) H. von Pechmann u. C. Duisberg, Berl. Ber. 26, 2127 (1883).

kann durch Einführung saurer Gruppen, namentlich von Chlor und Brom, in das Molecül des Dioxy-β-methylcumarins beseitigt werden. Zur Gewinnung solcher Substitutionsproducte wird sein gepulvertes Dioxy-β-methylcumarin in Alkohol oder Eiseessig suspendirt und mit der erforderlichen Menge Brom bezw. Chlor behandelt oder der Einwirkung unterbromigsaurer oder unterchlorigsaurer Salze ausgesetzt.

Das Handelsproduct stellt eine fast weiße Paste dar, die in Wasser schwer löslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine braune Lösung, aus welcher auf Zusatz von Säure der Farbstoff in weißen Flocken ausgefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schwach brauner Farbe. Er kann nach Art der Alizarinfarbstoffe gefärbt werden. Auf chromgebeizter Wolle entstehen grünlichgelbe Färbungen, welche sich durch Licht- und Walkechtheit auszeichnen.

Nachträge.

Zu S. 1215 ff. **Disazofarbstoffe des Benzidins.** Eine bemerkenswerthe neue Bildungs- bezw. Darstellungsweise der Benzidinazofarbstoffe hat vor Kurzem A. Bernthsen[1]) entdeckt. Sie besteht in der Oxydation einfacher Azokörper, wobei zwei Molecüle unter Diphenylbindung zusammentreten, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \\ C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \end{array} + O$$

$$= \underset{\text{Congo}}{\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \end{array}} + H_2O.$$

Um die Reaction herbeizuführen, werden die einfachen Azokörper in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein behandelt. Durch Verändern der Ausgangsproducte kann eine sehr große Mannigfaltigkeit erzielt werden; verknüpft man zwei verschiedene Farbstoffmolecüle, so entstehen unsymmetrische Benzidinfarbstoffe:

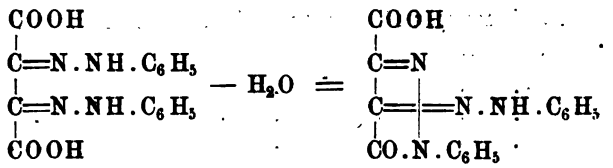
$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.X \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.Y. \end{array}$$

Auch Tolidin-, Anisidin- und ähnliche Disazofarbstoffe können durch dieselbe Reaction erhalten werden. — Wendet man als Ausgangsmaterialien Disazofarbstoffe an, so gelangt man zu complicirteren Polyazofarbstoffen.

Zu S. 1316. **Constitution der Hydrazonfarbstoffe.** Nach einer kürzlich publicirten Untersuchung von R. Anschütz[2]) kommt den Tartrazinen eine von der bisher geltenden verschiedene Zusammensetzung und Constitution zu: sie sind nicht als sulfirte Osazone der Dioxyweinsäure zu betrachten, sondern vielmehr als Hydrazopyrazolone, welche aus den Osazonen durch Abspaltung von Wasser gebildet werden. Bei den nicht sulfirten Verbindungen gestaltet sich dieser Vorgang folgendermaßen:

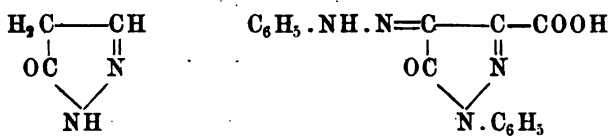
---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 2167 (1895); Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 84893 vom 27. März 1895; Nr. 87976 vom 21. Juni 1895; Nr. 88595 vom 23. Juni 1895. — [2]) Liebig's Ann. 294, 219 (1896).



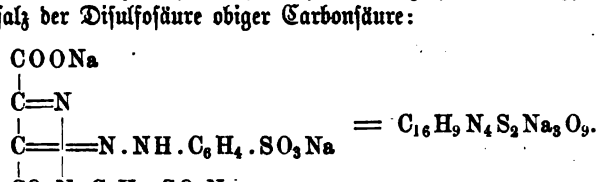
Osazon (gelb) Hydrazopyrazolon (roth).

Die Pyrazolonnatur der Verbindung tritt wohl durch die folgende Formulirung etwas deutlicher hervor:



Pyrazolon Phenylhydrazopyrazoloncarbonsäure.

Das Tartrazin selbst ist nach den mitgetheilten Analysen das Trinatriumsalz der Disulfosäure obiger Carbonsäure:



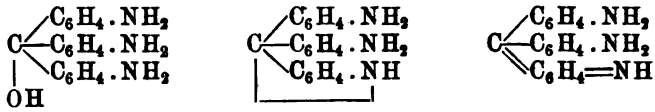
$= C_{16}H_9N_4S_2Na_3O_9.$

Zu S. 1328. Die Constitution der freien Rosanilinbasen ist neuerdings mehrfach discutirt worden. Zunächst ist hier eine Beobachtung Homolka's[1]) anzuführen, welcher an dem leicht löslichen Neufuchsin (Tritolylrosanilin)[2]) den Nachweis der Existenz zweier Rosanilinbasen führen konnte. „Fügt man zu der rothen wässerigen Lösung des Chlorhydrats Alkalilauge, so fällt zunächst ein rother Niederschlag aus. Beim Schütteln mit Aether geht die abgeschiedene Base mit orangegelber Farbe in Lösung. Der in Lösung befindliche Körper ist sehr wahrscheinlich die wahre Rosanilinbase. Aus der Luft zieht dieselbe begierig Kohlensäure an, beim Aufgießen auf Papier geht die anfangs orangegelbe Farbe in Fuchsinroth über, und beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung wird rothes Rosanilincarbonat gefällt. Erhitzt man die mit Alkali versetzte wässerige Fuchsinlösung kurze Zeit, so wird diese Rosanilinbase in das Carbinol übergeführt. Dieses ist in Aether viel schwieriger löslich, die Lösung ist farblos und wird durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert. Essigsäure führt die Carbinolbase langsam in das Rosanilinacetat über."

Ueber die Natur dieser zweiten Rosanilinbase läßt sich um so weniger etwas Bestimmtes sagen, als Analysen derselben nicht vorliegen. Im Sinne

[1]) Privatmittheilung an R. Nietzki (Chemie der organ. Farbstoffe, II. Aufl., S. 110). — [2]) Dieses Werk, S. 1359.

der bisherigen Anschauungen könnte man sie dem Carbinol vielleicht folgendermaßen gegenüberstellen:



Carbinol — Homolka'sche Base (?).

H. Weil[1]) hat ferner die Ansicht vertreten, daß die Carbinolformel die Constitution der gewöhnlichen Rosanilinbasen nicht richtig wiedergeben könne, weil sie dem stark basischen Charakter derselben, welcher den der entsprechenden Leukobasen weit übertrifft, keine Rechnung trage. Er bringt deshalb eine Formulirung in Vorschlag, bei welcher der Sauerstoff eine Brücke zwischen Kohlenstoff und dem fünfwerthigen Stickstoff bilden würde:

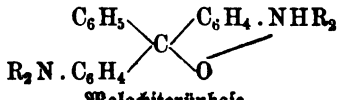
p-Rosanilinbase — Malachitgrünbase.

Die äthylenoxydähnliche Bindung des Sauerstoffs soll in diesen Formeln die stark basischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen erklären.

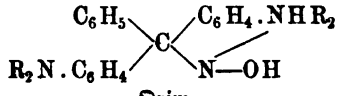
H. Weil hat eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, deren Ergebnisse zur Unterstützung seiner Anschauung herangezogen werden:

1. In der Rosanilinbase verhält sich eine Amidogruppe anders als die beiden anderen; p-Rosanilin giebt mit p-Nitrobenzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung, während Hydrocyanrosanilin, welches drei gleichwerthige Amidgruppen enthält, ein Triderivat liefert.

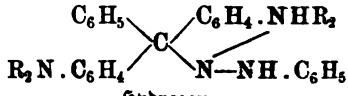
2. Die Farbbasen der Rosanilingruppe geben mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Oxime bezw. Hydrazone, nach Weil:



Malachitgrünbase



Oxim



Hydrazon.

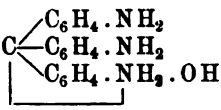
3. Die Basen des Malachitgrüns und des Methylvioletts erleiden beim Erhitzen auf 200 bis 250° eine Spaltung ähnlich derjenigen der quartären Ammoniumbasen. Die erstere zerfällt dabei in Formaldehyd und eine Leukobase, $C_{22}H_{24}N_2$.

Auf eine zwischen G. v. Georgievicz und H. Weil geführte Discussion über die Natur der Rosanilinbasen sei hier nur kurz verwiesen[2]).

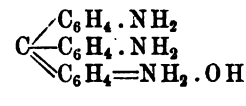
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1702 (1895). — [2]) Monatsh. f. Chem. 17, 4 (1896); Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 1541, 2015, 2677 (1896).

In derselben handelte es sich in erster Linie um die fragliche Existenz einer gefärbten Rosanilinbase, welcher eine den Rosanilinsalzen entsprechende Ammoniumformel

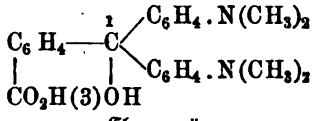


bezw.

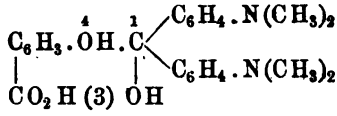


zu ertheilen wäre. Das Bestehen dieser Isomeren kann aber bisher nicht als erwiesen gelten.

Zu S. 1345. Von Substitutionsproducten des Malachitgrüns sind hier noch einige Beizenfarbstoffe zu erwähnen, welche diesen ihren Charakter der Anwesenheit von Carboxylgruppen in ihrem Molecül verdanken. Dahin gehört das Chromgrün und Chromviolett der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]). Sie entstehen durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoësäure bezw. Salicylsäure und Oxydation der zunächst gebildeten Leukokörper; G. Schultz [2]) ertheilt ihnen die Formeln



Chromgrün



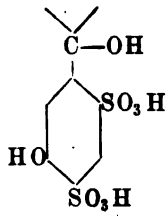
Chromviolett.

Beide färben die chromirte Faser und sind hauptsächlich für den Baumwolldruck bestimmt.

Zu S. 1373. Gruppe des Patentblau. Die hervorragenden Eigenschaften der als Patentblau bezeichneten Farbstoffe, insbesondere ihre im Vergleich mit anderen Carbinolfarbstoffen bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien wurde bis vor Kurzem auf die Anwesenheit der in Metastellung zum Methankohlenstoff befindlichen Hydroxylgruppe zurückgeführt. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß es sich hiermit anders verhält. Die fraglichen Farbstoffe werden nur in Form von Sulfosäuren verwendet, und zwar treten zwei Sulfogruppen in den m-Oxybenzaldehydrest ein. T. Sandmeyer [3]) hat nun kürzlich einige, schon vor fünf Jahren von ihm gemachte Erfahrungen mitgetheilt, welche beweisen, daß nicht die Hydroxylgruppe des m-Oxybenzaldehyds die Alkaliechtheit dieser Farbstoffe bedingt, sondern vielmehr die eine der beiden Sulfogruppen und ihre besondere Stellung im Molecül. Nach den allgemeinen Orientirungsgesetzen müssen die beiden Sulfogruppen die folgenden Plätze einnehmen:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 58483 vom 22. August 1890; Nr. 60606 vom 11. September 1890. — [2]) Tabellar. Uebers. d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 104. — [3]) Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, Oct. 1896; Journ. of the soc. of dyers and colorists 1896, 154.



und die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali ist durch die Orthostellung der einen Sulfogruppe gegenüber dem Carbinolkohlenstoff bedingt. Die Hydroxylgruppe des m-Oxybenzaldehyds würde also nur indirect den Charakter des Farbstoffs beeinflussen, insofern ihre Anwesenheit in der m-Stellung den Eintritt einer Sulfogruppe in o-Stellung zum Methankohlenstoff zur Folge hat.

Die Thatsachen, auf welche diese Auffassung sich stützt, sind folgende. Durch Einführung einer Sulfogruppe in das Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und zwar in o-Stellung zum Methankohlenstoff, Oxydation des Productes zu Hydrol und Condensation des letzteren mit Dimethylanilin konnte eine o-Sulfosäure des Hexamethyltriamidotriphenylmethans erhalten werden. Letztere gab durch Oxydation die o-Sulfosäure des Krystallvioletts, und diese erwies sich überraschenderweise als ein blauer Farbstoff, welcher gegen Alkali dieselbe Widerstandsfähigkeit zeigt, wie das Patentblau. Da die o-Sulfosäure des Krystallvioletts keine Hydroxylgruppe in m-Stellung enthält, dagegen die o-Sulfogruppe mit dem Patentblau gemein hat, so konnte nur der letztere Umstand die blaue Farbe und die Alkaliechtheit dieser Körper verursachen.

In Uebereinstimmung mit dieser Schlußfolgerung ist eine kürzlich erschienene Erörterung von P. Fritsch[1]) und eine Experimentalarbeit von E. u. H. Erdmann[2]). Die Letzteren haben die Zusammensetzung des Farbstoffs analytisch festgestellt; dieselbe entspricht der Formel

$$Mg\left[SO_3 . C_6H_2 \begin{cases} OH \\ C \begin{cases} C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 = N(C_2H_5)_2 \end{cases} \\ SO_3 \end{cases}\right] + 3\,aq,$$

wonach eine innere Salzbildung zwischen einer der Sulfogruppen und einer der Amingruppen angenommen wird. Ferner haben die Genannten die p-Stellung der einen Sulfogruppe durch eine Synthese des Patentblau aus p-Chlorbenzaldehyd experimentell bewiesen.

Die o-Stellung der zweiten Gruppe ist bisher nur als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

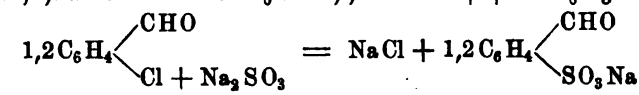
Fritsch hat auch die Formel[3])

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . C \begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_4 . NR_2 \end{cases} \\ | \qquad | \\ SO_2 — O \end{array}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 2290 (1896). — [2]) Liebig's Ann. 294, 376 (1897). — [3]) Daß dieselbe nur eine Sulfogruppe berücksichtigt, ist nebensächlich.

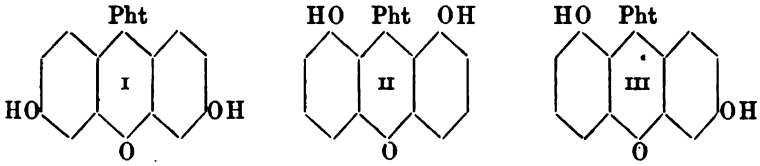
in Betracht gezogen, wonach die Körper der Patentblaureihe sich von einer o-Sulfobenzoësäure in analoger Weise ableiten würden, wie die Phtaleïne von der o-Phtalsäure.

Die wichtigen Beobachtungen Sandmeyer's sind von der Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel technisch ausgebeutet worden. Es gelang zunächst durch Erhitzen von o-halogenirtem Benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung unter erhöhtem Drucke die Benzaldehyd-o-Sulfosäure zu gewinnen[1]):

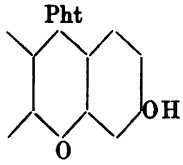


Diese Säure vereinigt sich nun sehr leicht mit alkylirten aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren zu Leukobasen, welche durch Oxydation in die Farbstoffe der Patentblaugruppe übergehen[2]). Unter den zahlreichen blaugrünen, alkaliechten Producten, welche durch diese Reaction erhalten werden können, hebt Sandmeyer[3]) besonders die Combination von o-Sulfobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure, $C_6H_5 . N\begin{matrix}C_2H_5\\CH_2 . C_6H_4 . SO_3H\end{matrix}$ hervor, welche dem gewöhnlichen Säuregrün[4]) entspricht. Der Farbstoff, welcher sich durch seine reinen Töne auszeichnet, wird gut aus den Bädern ausgezogen und ist seit kurzem unter dem Namen Erioglaucin im Handel.

Zu S. 1400 ff. Die Frage nach der Stellung der substituirenden Gruppen im Fluoresceïn ist doch noch einmal discutirt und experimentell geprüft worden. C. Graebe[5]) machte darauf aufmerksam, daß dieselbe nach den bis dahin vorliegenden Untersuchungen noch nicht eindeutig erledigt war, sondern daß noch immer drei Formeln möglich waren, zwei symmetrische und eine unsymmetrische:

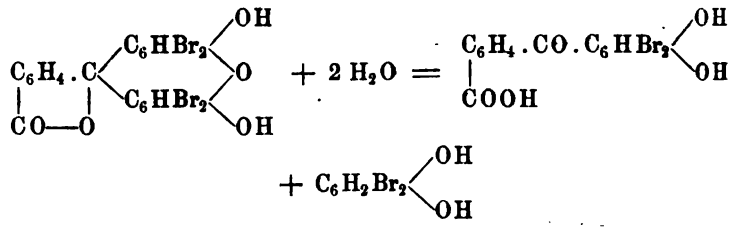


Es wurde aber sehr bald der endgültige Nachweis geführt, daß doch die Formel I die richtige ist. Zuerst zeigte G. Heller[6]), daß wenigstens eine der beiden Hydroxylgruppen die p-Stellung zum Phtalsäurereste einnimmt:

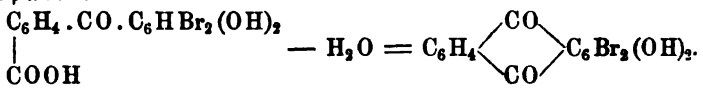


[1]) D. R.-P. Nr. 88952 vom 25. Februar 1896; Sandmeyer, l. c. — [2]) D. R.-P. Nr. 89397 vom 25. Februar 1896. — [3]) Journ. soc. dyers and colorists, l. c. — [4]) Dieses Werk, S. 1344. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 28 (1895). — [6]) Ibid. 28, 312 (1895); vgl. auch L. Matras, Chem.-Ztg. 19, 408 (1895).

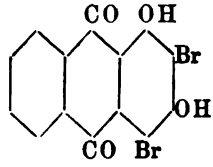
Bayer hatte das Eosin durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge in Dibromresorcin und Dibromdioxybenzoylbenzoësäure (Tibrommonoresorcinphtaleïn) gespalten:



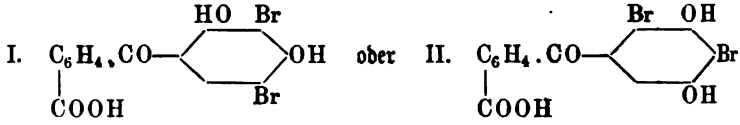
Heller ist es nun gelungen, die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure zu einem Anthrachinonderivate zu condensiren, nämlich zu dem von H. Plath[1]) beschriebenen Dibromxanthopurpurin:



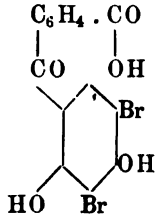
Letzterem Körper kann hiernach nur die Formel



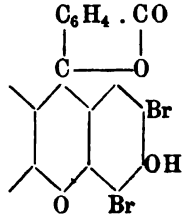
zukommen, woraus sich für die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure die Alternative



ergiebt. Formel II war aber ausgeschlossen, weil die o-Stellung des einen der Sauerstoffatome gegenüber dem Phtalsäurerest im Fluoresceïnmolecül bewiesen war. Hiernach mußte im Eosin — und somit auch im Fluoresceïn — wenigstens die eine Hydroxylgruppe die p-Stellung zum Phtalsäurereste einnehmen:



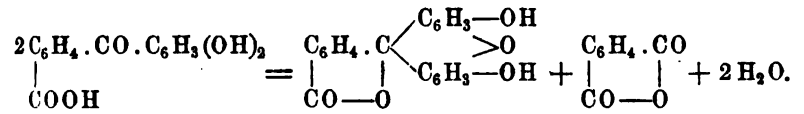
Dibromdioxybenzoylbenzoësäure



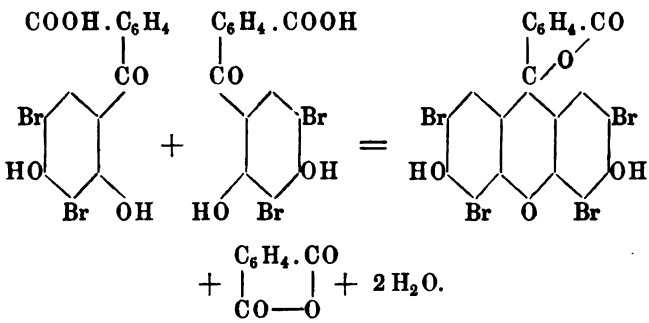
Eosin.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 1204 (1876).

Dasselbe wurde dann für die zweite Hälfte des Molecüls von R. Meyer und H. Meyer bewiesen[1]). Baeyer[2]) hat gefunden, daß die durch Spaltung des Fluoresceïns entstehende Dioxybenzoylbenzoësäure beim Erhitzen unter Abspaltung von Phtalsäureanhydrid wieder Fluoresceïn liefert:



Diese Reaction ist so aufzufassen, daß durch die Wirkung der Wärme zunächst 1 Mol. Dioxybenzoylbenzoësäure in Phtalsäureanhydrid und Resorcin zerfällt, worauf dann ein zweites Molecül der Säure sich mit dem abgespaltenen Resorcin vereinigt. Für die Beurtheilung der Fluoresceïnformel ist dies nicht zu verwerthen, da der Eingriff in das Resorcin hier immer noch in o-p-Stellung zu den beiden OH-Gruppen oder zwischen denselben erfolgen kann. — Anders liegt die Sache für die aus dem Eosin abzuspaltende Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, in welcher, wie Heller gezeigt (s. o.), die Substituenten des Resorcinrestes die Stellung OH:Br:OH:Br = 1:2:3:4 einnehmen. Hier ist die Stellung zwischen den beiden OH-Gruppen durch ein Bromatom besetzt, und dasselbe gilt für das aus der Säure abzuspaltende Dibromresorcin. Wenn es daher möglich ist, aus der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, analog der Fluoresceïnbildung aus der nicht bromirten Säure, das Eosin wieder aufzubauen, so ist für diesen Farbstoff die symmetrische Constitution bewiesen:



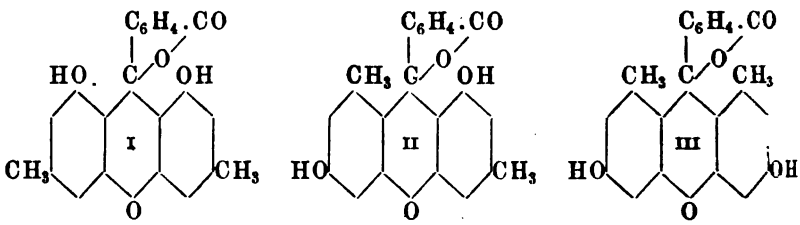
Das eine Molecül Dibromdioxybenzoylbenzoësäure kann nur an die Stelle treten, welche in dem anderen der Phtalsäurerest einnahm; die andere einzig noch freie Stelle ist ausgeschlossen, weil der Phtalsäurerest bestimmt nicht in die m-Stellung zu den Hydroxylgruppen tritt.

Der Versuch hat nun diese Erwartung bestätigt, und die nähere Prüfung des entstandenen Farbstoffs ergab dessen völlige Identität mit dem gewöhnlichen Eosin. Damit ist aber für dieses und folglich auch für das Fluoresceïn die symmetrische p-p-Formel endgültig bewiesen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1576 (1895); ibid. 29, 2623 (1896). — [2]) Liebig's Ann. 183, 25.

Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen wurde dann auch das Orcinphtaleïn einer erneuten Prüfung unterworfen[1]). Wie bereits S. 1403 bemerkt, konnte die Lösung der Fluoresceïnfrage keinen Aufschluß darüber bringen, weshalb dieses Homologe des Fluoresceïns in seinen Eigenschaften so außerordentlich stark von letzterem abweicht. Es hat sich nun ergeben, daß das rohe Condensationsproduct von Phtalsäureanhydrid und Orcin kein einheitlicher Körper ist, sondern daß es drei isomere Verbindungen enthält. Die eine, als α-Orcinphtaleïn bezeichnet, zeigt im Wesentlichen die von E. Fischer[2]) an seinem Orcinphtaleïn festgestellten Eigenschaften; in Alkali löst es sich mit carmoisinrother Farbe wie Phenolphtaleïn. Der zweite Körper, β-Orcinphtaleïn, giebt mit Alkali eine kirschrothe Lösung; beide Lösungen zeigen keine Spur von Fluorescenz. Die dritte Verbindung, γ-Orcinphtaleïn, löst sich dagegen in Alkali mit gelbbrauner Farbe; die Lösungen zeigen die grüne Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïnlösungen, freilich in abgeschwächtem Maße[3]). Es bilden sich also bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Orcin die drei structurell möglichen Isomeren:



deren Constitution den oben discutirten Fluoresceïnformeln entspricht. Auffallend ist nur, daß bei der Fluoresceïnbildung das Auftreten solcher Isomeren nicht zu beobachten ist[4]).

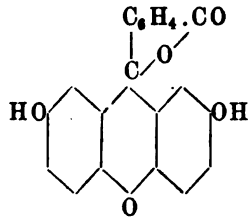
Welche der drei Formeln dem α- und welche dem β-Orcinphtaleïn zukommt, ist bisher nicht zu entscheiden; das γ-Orcinphtaleïn, welches ein wahres Homofluoresceïn ist, entspricht aber unzweifelhaft der Formel III. Die Fluoresceïnnatur dieser Verbindung zeigt sich auch darin, daß sie mit Brom ein Homoëosin liefert, welches Seide ganz ähnlich wie Eosin färbt, ebenfalls aber etwas schwächer als dieses. α- und β-Orcinphtaleïn geben zwar gleichfalls Tetrabromsubstitute; dieselben haben aber durchaus kein Färbevermögen.

Sehr auffallend illustriren die Eigenschaften der drei Orcinphtaleïne den Einfluß substituirender Gruppen und deren Stellung im Molecüle auf die Fluorescenzerscheinungen. Alle drei sind ja ebenso Derivate des Fluorans, wie das Fluoresceïn. Aber während in diesem die fluorescirenden Eigenschaften der Muttersubstanz noch bedeutend gesteigert sind, fehlen sie dem α- und β-Orcinphtaleïn ganz, und in dem verminderten Fluorescenzvermögen der

---

[1]) R. Meyer u. H. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2959 (1895); 29, 2627 (1896). — [2]) Liebig's Ann. 183, 63. — [3]) E. Fischer (l. c.) hatte schon beobachtet, daß das rohe Orcinphtaleïn in Alkali schwach fluorescirende Lösungen giebt. — [4]) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 2629 (1896).

γ-Verbindung zeigt sich eine auffallende Abschwächungswirkung der Methylgruppen. — Auch das dem Fluoresceïn isomere Hydrochinonphtaleïn:



ist ein Dioxyfluoran[1]); aber durch die besondere Stellung der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen ist die Fluorescenz vollkommen aufgehoben. — Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß Fluoresceïnchlorid, welches nichts anderes ist als ein Dichlorfluoran, in Schwefelsäure sich ohne Fluorescenz löst.

Der Einfluß der Isomerie ist in ähnlicher Weise wie hier auch bei anderen fluorescirenden Farbstoffen zu beobachten. So fluoresciren die symmetrisch constituirten Benzoflavine viel stärker, als die ihnen stellungsisomeren, aber unsymmetrisch gebauten Chrysaniline.

Auch die Frage, ob den Phtaleïnen die Lacton- oder Chinonformel zuzuschreiben ist (S. 1389 f., 1399 f.) wurde noch weiter discutirt. Ein umfassendes Material an Thatsachen, welches sich besonders auf die Aether, bezw. Ester des Fluoresceïns und Phenolphtaleïns erstreckt, wurde zu ihrer Beurtheilung herbeigeschafft. Da aber durch diese Untersuchungen die Frage noch nicht endgültig gelöst ist, so möge hier ein Hinweis auf die Literatur genügen[2]).

---

[1]) R. Meyer u. H. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 2959 (1895); 29, 2630 (1896). — [2]) R. Nietzki u. P. Schröter, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 44 (1895). O. Fischer u. E. Hepp, ibid. 396. J. Herzig u. H. Meyer, ibid. 3258; 29, 138 (1896); Monatsh. f. Chem. 17, 429. A. Bistrzycki u. K. Nencki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29, 131 (1896). E. Grande, Gazz. chim. 26, 1, 222. G. Errera u. E. Bertè, ibid. 264. O. Kassner, Chem.-Ztg. 20, 3 (1896). R. Nietzki, ibid. 806. Vgl. auch Jahrb. d. Chem. 5 (1895), 461 ff., sowie den unter der Presse befindlichen Jahrgang 6, Cap. Theerfarbstoffe.

Erläuterungen zu den Tafeln.

Die dem Werke am Schluß beigegebenen Tafeln enthalten schematische Darstellungen der Fabrikation von vier verschiedenen Farbstoffen nebst den wichtigsten dazu gehörigen Zwischenproducten, und wurden nach Originalen der Farbenfabrik Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. angefertigt. Sie sollen an den vier Beispielen die allgemeine Form und Anordnung der benutzten Apparate, nicht aber constructive Einzelheiten veranschaulichen; ebenso wenig können sie als genaue Maßzeichnungen gelten [1]).

Hinsichtlich der Zwischenproducte ist zu bemerken, daß ihre Herstellung wohl überall in den Fabriken räumlich von der der Farbstoffe getrennt ist; ja vielfach stellen die Farbenfabriken diese Zwischenproducte überhaupt nicht selbst her, sondern beziehen sie von anderen Fabriken. Trotzdem schien es geeignet, auch die Darstellung der Zwischenproducte mit aufzunehmen und sie, wenn auch nicht in unmittelbarer Verbindung mit der Farbstofferzeugung, so doch im Zusammenhange mit dieser wiederzugeben.

Tafel I. Naphtolschwarz B.

Unter der Bezeichnung Naphtolschwarz B bringt die Firma L. Cassella u. Co. einen Disazofarbstoff in den Handel, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt; die Badische Anilin- und Sodafabrik nennt dasselbe Product Brillantschwarz B. Nach dem der erstgenannten Firma ertheilten Patente [2]) wird er hergestellt, indem man die β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, $C_{10}H_5.(\overset{6,8}{S}O_3H)_2\overset{2}{N}H_2$ [3]) diazotirt, mit α-Naphtylamin combinirt, weiter diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure R, $C_{10}H_5(\overset{3,6}{S}O_3H)_2\overset{2}{O}H$ kuppelt. Hiernach ist dem Farbstoff — in Form des Natriumsalzes — die folgende Formel zu ertheilen:

$$C_{10}H_5(\overset{6,8}{S}O_3Na)_2\overset{2}{N}{=}\overset{1}{N}.C_{10}H_6.\overset{4}{N}{=}\overset{1}{N}.C_{10}H_4(\overset{3,6}{S}O_3Na)_2.\overset{2}{O}H.$$

---

[1]) In dieser Hinsicht sei hier nochmals auf das Werk von O. Mühlhäuser, „Die Technik der Rosanilinfarbstoffe", Stuttgart 1889, verwiesen, dessen Tafeln über die hier behandelten Farbstoffe aber nichts enthalten. — [2]) D. R.-P. Nr. 39029 vom 3. Juli 1885. — [3]) Identisch mit G-Säure, dieses Werk, S. 1243.

Die β-Naphtylamin-γ-disulfosäure wird durch Erhitzen der β-Naphtol-γ-disulfosäure, $C_{10}H_5(\overset{6,8}{SO_3H})_2\overset{2}{OH}$ [1]) mit Ammoniak erhalten; letztere aber entsteht neben der isomeren R-Säure [2]) beim Sulfiren des β-Naphtols.

Die Tafel bringt die folgenden Stadien dieser Fabrikation zur Anschauung:

A. Darstellung des β-Naphtols aus dem Naphtalin.

B. Sulfirung des β-Naphtols; Trennung der isomeren γ- und R-Säure.

C. Ueberführung der β-Naphtol-γ-disulfosäure in die entsprechende β-Naphtylamin-γ-disulfosäure.

D. Diazotirung der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und Combination mit α-Naphtylamin: Bildung von Amidoazonaphtalindisulfosäure.

E. Diazotirung des letzteren und Combination mit R-Salz.

Tafel II. Diaminschwarz B.

Auch dieses Product von L. Cassella u. Co. ist ein Disazofarbstoff, und zwar gehört er zur Gruppe derjenigen substantiven Baumwollfarbstoffe, welche mittelst des unsymmetrischen Aethoxybenzidins

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . NH_2 \end{array}$$

dargestellt und meist als Diaminfarbstoffe in den Handel gebracht werden. Wie früher ausführlicher erörtert [3]), werden diese Körper nach Weinberg erhalten, indem man einen Diazokörper mit p-Phenolsulfosäure combinirt, den so entstehenden o-Azofarbstoff äthoxylirt, darauf durch Reduction und Umlagerung in die entsprechende Diphenylbase überführt und diese in Form ihrer Tetrazoverbindung mit geeigneten Componenten kuppelt.

Das Diaminschwarz B [4]) ist die Combination aus Aethoxybenzidin und γ-Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5 . \overset{2}{NH_2} . \overset{6}{SO_3H} . \overset{8}{OH}$ [5]); seine Formel demnach:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3Na . OH . NH_2 \\ | \\ C_6H_3 . OC_2H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3Na . OH . NH_2 . \end{array}$$

Tafel II enthält:

A. Darstellung von Aethoxybenzidin oder Diamidoäthoxydiphenyl: Diazobenzol und p-Phenolsulfosäure werden combinirt, die Benzolazo-p-phenolsulfosäure äthylirt, darauf reducirt und umgelagert, schließlich die Sulfogruppe abgespalten.

B. Darstellung der γ-Amidonaphtolsulfosäure durch Verschmelzen der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure mit Aetznatron.

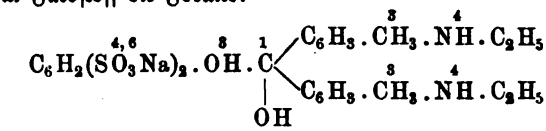
C. Diazotirung des Diamidoäthoxydiphenyls und Combination mit der γ-Amidonaphtolsulfosäure.

---

[1]) Identisch mit G-Säure, dieses Werk, S. 1246. — [2]) Ibid. — [3]) Dieses Werk, S. 1254. — [4]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 55648 vom 13. October 1889. — [5]) Identisch mit Amidonaphtolsulfosäure G, dieses Werk, S. 1249.

Tafel III. Cyanol.

Das Cyanol von L. Cassella u. Co.[1]) ist ein der Gruppe des Patentblau[2]) angehöriger Farbstoff. Es wird bereitet durch Condensation von 1 Mol. m-Oxybenzaldehyd mit 2 Mol. Monoäthyl-o-toluidin, Einführung von zwei Sulfogruppen und Oxydation der Leukosulfosäure. G. Schultz[3]) ertheilt dem Farbstoff die Formel:



Die Darstellung auf Tafel III beginnt mit der Erzeugung von Benzylchlorid und dessen weiterer Verarbeitung zu Benzaldehyd und m-Oxybenzaldehyd. Hierzu ist zu bemerken, daß Benzylchlorid, außer zur Darstellung von Benzaldehyd, ja auch noch für andere Zwecke, insbesondere für die Bereitung der benzylirten Violette gebraucht wird, und daß Benzaldehyd auch als solcher in großen Mengen auf das eigentliche Malachitgrün u. dergl. verarbeitet wird. Aehnliches gilt vom o-Toluidin. In der Fabrikpraxis erscheinen diese Betriebe deshalb wohl meist getrennt. Die Chlorirung des Toluols wird auch wohl nur in kleineren Anlagen mittelst der im Handel befindlichen Chlorbomben ausgeführt; in den großen Fabriken wird das Chlor im Weldonapparate erzeugt und durch ein Bleirohrnetz den Betriebsstätten, in welchen chlorirt werden soll, zugeführt.

Tafel III zerfällt nun in die folgenden Abschnitte:

A. Darstellnng von Benzylchlorid und Ueberführung desselben in Benzaldehyd.

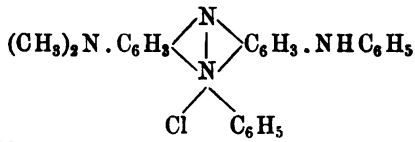
B. Nitrirung des Benzaldehyds; Ueberführung des dadurch erhaltenen m-Nitrobenzaldehyds in m-Amido- und weiter in m-Oxybenzaldehyd.

C. Darstellung von o-Toluidin und Ueberführung desselben in Monoäthyl-o-toluidin.

D. Darstellung des Farbstoffs.

Tafel IV. Indazin.

Der als Indazin[4]) bezeichnete Farbstoff ist in diesem Werke[5]) besprochen. Er wird erhalten durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin und ist als ein zweifach methylirtes Phenomauvein zu betrachten:



[1]) D. R.-P. Nr. 73 717 vom 9. Juli 1891. — [2]) Dieses Werk, S. 1373 ff. u. S. 1767 ff. — [3]) Tabell. Uebersicht d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 102. — [4]) D. R.-P. Nr. 47 549 vom 18. März 1888. — [5]) S. 1552 ff.

Das Diphenyl-m-phenylendiamin wird durch Condensation von Resorcin mit Anilin bereitet:

$$1,3\text{-}C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,H_2N.C_6H_5 = C_6H_3\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Tafel IV bringt diese Fabrikation in mehreren Abschnitten zur Anschauung, von welchen Aehnliches gilt, wie von denjenigen der Tafel III:

A. Darstellung des Resorcins durch Sulfirung des Benzols und Schmelzen der erhaltenen Benzoldisulfosäure mit Aetznatron. Das Resorcin wird der angesäuerten Lösung der Schmelze durch Extraction mit Amylalkohol entzogen.

B. Condensation von Resorcin mit Anilin zu Diphenyl-m-phenylendiamin.

C. Darstellung von Dimethylanilin.

D. Darstellung von Nitrosodimethylanilin.

E. Darstellung des Farbstoffs.

Alphabetisches Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

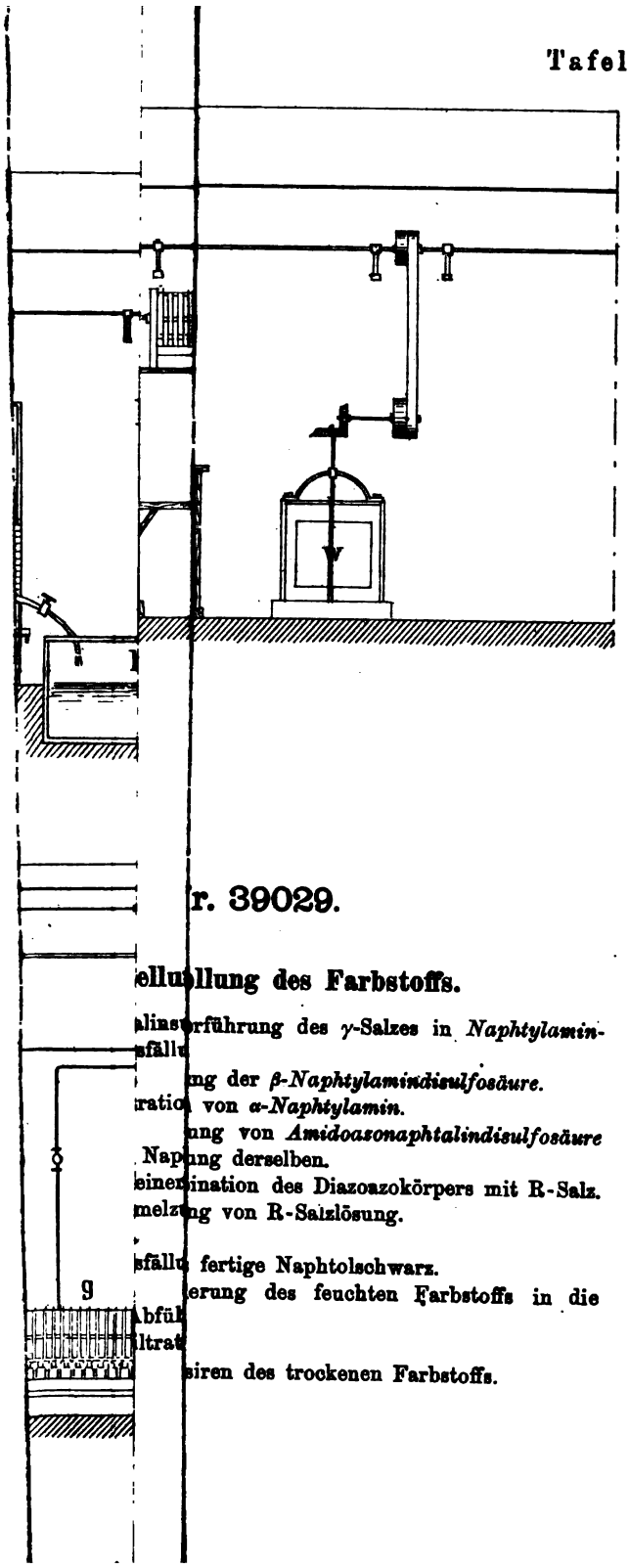
V.

W.

X.

Z.

Tafel I.



r. 39029.

ellu llung des Farbstoffs.

alins rführung des γ-Salzes in *Naphtylamin-*
sfällu

ng der *β-Naphtylamindisulfosäure.*
ratio von *α-Naphtylamin.*
ung von *Amidoazonaphtalindisulfosäure*
Nap ung derselben.
einen ination des Diazoazokörpers mit R-Salz.
melz ng von R-Salzlösung.

sfällu fertige Naphtolschwarz.
erung des feuchten Farbstoffs in die
bfül
ltrat

siren des trockenen Farbstoffs.

DIAMI

D.

Darstellung

a Kessel zur Ueberf
b Wanne zur Neutr
c Bütte zur Darst
Diazobenzol und
d Bütte zur Diazoti
e Filterpresse für d
f Druckkessel zur A
g Centrifuge zur l
phenetolsulfosäu
h Reductionsgefäss
i Bütte zur Behand
k Saugfilter zur Gev
l Autoklav zur Ab
Diamidoäthoxy

Darstellung v

m Rührkessel zum V
Aetznatron.
n Neutralisationsgef
o Filterpresse für di

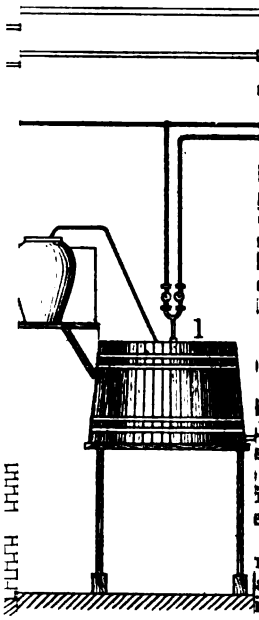
Da

p Bütte zur Diazotir
q Lösegefäss für die
r Bütte zur Bildung
s Montejus.
t Filterpresse.

d.

Fabrikation von CYANOL

D. R.-P. Nr. 73717.



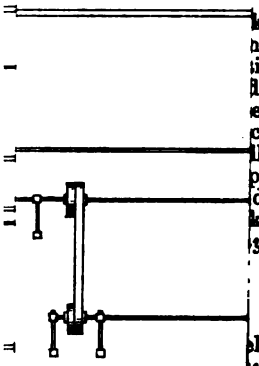
Darstellung von *Benzaldehyd.*

iges Chlor.
gefässe zum Chloriren des erhitzten *Toluols.*
calciumbad.
nsationsthurm für Salzsäure.
l zur Umwandlung von Benzylchlorid in *Benzaldehyd.*
degefäss für *Benzaldehyd.*
llationseinrichtung für *Benzaldehyd.*

arstellung von *m-Oxybenzaldehyd.*

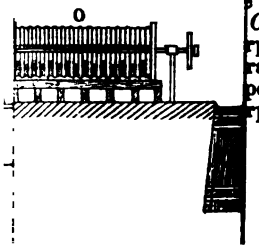
kessel zum Nitriren des *Benzaldehyd.*
llung des *Nitrobenzaldehyd.*
se zur Reduction des *Nitrobenzaldehyd.*
für Zinn-Regeneration.
ilter.
ejus.
zur Diazotirung des Amidobenzaldehyd und Ueberrung in *m-Oxybenzaldehyd.*
allisationsgefässe für Oxybenzaldehyd.
ifuge für Oxybenzaldehyd.

llung von *o-Toluidin und Monoäthyl-o-toluidin.*



kessel zur Herstellung von Nitrotoluol.
hung des rohen Nitrotoluol von den sauren Wässern.
ionscylinder zum Kühlen für die Trennung von Para- Orthonitrotoluol.
erdampf-Destillationsapparat für *Orthonitrotoluol.*
ctionskessel zur Gewinnung von *Orthotoluidin.*
llationsapparat für Orthotoluidin.
pe.
degefäss.
klav zur Ueberführung von Orthoteluidin in *Monoylorthotoluidin.*

Darstellung des Farbstoffs.



l zur Condensation von Oxybenzaldehyd mit *Monoylorthotoluidin.*
s zum Abdestilliren unverbrauchten Aethyltoluidins.
r für *m-Oxyphenyldiäthyldiamidoditolylmethan.*
rungskessel.
zur Verdünnung der Sulfirung und Oxydation der *Oxyphenyldiäthyldiamidoditolylmethandisulfosäure.*
rpresse für Bleisulfat.
ralisation und Abscheidung des Farbstoffs mit Kochsalz.
pe.
rpresse für das fertige *Cyanol.*

Fabrikation von
INDAZIN

D. R.-P. Nr. 47549.

Darstellung von *Resorcin.*

a Autoklav für Disulfirung von *Benzol.*
b Kühler für übergehendes Benzol.
c Gefäss zur Sättigung der Sulfirung mit Kalk.
d Filterpresse für Calciumsulfat.
e Montejus zur Beförderung der Lösung in die
f Eindampfgefässe.
g Doppelpfannen zur vollständigen Eintrocknung.
h Mühle zum Pulvern des trocknen Salzes.
i Kessel für Aetznatronschmelze.
k Steintrog zur Neutralisation der Schmelze mit Salzsäure.
l Apparat zur Extraction des *Resorcins* mit Amylalkohol.
m Scheidegefässe.
n do.
o Kessel zum Abdestilliren des Amylalkohols.
p Montejus.
q Pumpe } für Wiedergewinnung von Amylalkohol.
r Scheidegefäss }
s Destillationskessel für Resorcin.
t Kühler.
u Kessel für das destillirte Resorcin.
v Formen.

Darstellung von *Diphenyl-m-phenylendiamin.*

w Autoklav zur Condensation von Resorcin mit Anilin zu *Diphenyl-m-phenylendiamin.*
x Bütte zum Auswaschen der Schmelze.
y Filter.

thylanilin.

von *Dimethyl-*

nethylanilin.

ndimethyl-

arstellung von

Darstellung des Farbstoffs.

g Kessel für Condensation von *Diphenyl-m-phenylendiamin* mit *Nitrosodimethylanilin.*
h Bütte zur Auflösung und Ausfällung des Farbstoffs.
i Filter.
k Reservoir.
l Rührgefäss zum Umlösen des Rohfarbstoffs.
m Filterpresse.
n Bütte zum Ausfällen des reinen Indazin.
o Filter.

Bolley's Technologie. 53. (Bd. V. 6.)

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben
von
Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von
Dr. C. Engler,
Geh. Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünfter Band:

Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.

Sechste Lieferung:

Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.

Neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. III.

Von Dr. Richard Meyer.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895.

Ankündigung.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit der Herren Herausgeber, der Herren Mitarbeiter und der Verlagshandlung lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniß geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben
von
Dr. P. A. Bolley und Dr. R. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von
Dr. C. Engler,
Geh. Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünfter Band:

Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.

Erste Gruppe.

Siebente Lieferung (Schluß):

Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.

Neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. IV.

Von

Dr. Richard Meyer und Dr. R. Gnehm.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1897.

Ankündigung.

Das Werk, welches unter dem Titel „Die Theerfarbstoffe“ dem chemischen Publicum nunmehr abgeschlossen übergeben wird, hat eine lange und wechselvolle Geschichte hinter sich. Es wurde noch von Prof. Dr. P. Bolley begonnen, welcher aber bald durch den Tod von der Arbeit abgerufen wurde. Auch sein Nachfolger, Prof. Dr. Emil Kopp, war darin nicht glücklicher. Nach des Letzteren Tode ging die Bearbeitung auf Prof. Dr. Richard Meyer über. Aber zwingende Umstände führten noch einmal eine längere Unterbrechung herbei, bis es jetzt endlich möglich wurde, dasselbe zum Abschluß zu bringen.

Bei der Abfassung der Schlußlieferung hat sich Herr Prof. Dr. R. Gnehm in dankenswerther Weise betheiligt.

Da die erste Lieferung 1867 erschien, so hat die Herausgabe des ganzen Werkes einen Zeitraum von 30 Jahren erfordert. Bei den rapiden Fortschritten des geschilderten Industriezweiges mußte sich im Laufe dieses langen Zeitraumes der Charakter des Werkes ändern; ja der Plan des Ganzen ist schließlich ein anderer geworden. Dies findet auch in der Abänderung des ursprünglichen Titels (derselbe lautete: „Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern“) seinen Ausdruck.

Das Werk ist mit einer Anzahl Tafeln und Textfiguren ausgestattet. Die Orientirung wird durch ein ausführliches systematisches Inhaltsverzeichniß und ein alphabetisches Sachregister erleichtert. Es darf daher der Hoffnung Ausdruck gegeben werden, daß es, trotz seines mehrmals unterbrochenen und auf einen langen Zeitraum ausgedehnten Erscheinens — in gewissem Sinne vielleicht dadurch um so mehr — für die Geschichte der Theerfarbstoffe und der damit in Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Forschung nicht ohne Interesse und den Männern der Wissenschaft und Technik nicht unwillkommen sein wird.

Braunschweig, im Juni 1897.

Friedrich Vieweg und Sohn.