

Zersetzung des Glykosidzuckers herleiten, ist es nach dem, was Baeyer neuerdings über eine neue Klasse von Farbstoffen mittheilt (folg. Abhdlg.) und nach der Aehnlichkeit, welche der Farbstoff der Cochenille mit denen des Blau- und Rothholzes besitzt, nicht unwahrscheinlich, dass das Karminroth selbst ein Abkömmling der Bernsteinsäure oder einer durch schmelzendes Kali zu Bernsteinsäure zerlegbaren Säure ist.

### 198. Adolf Baeyer: Ueber die Phenolfarbstoffe.

(Vorgetr. vom Verf.)

Die weitere Verfolgung der Reaction, welche zu der Bildung des Galleins und des Fluoresceins Veranlassung giebt, hat zu dem Resultat geführt, dass die Phtalsäure nicht, wie ich zuerst angenommen, bloß wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine grosse Reihe organischer Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergibt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Ich habe daher zunächst nur gesucht den Umfang des Gebietes einigermaßen festzustellen, hoffe aber in nicht zu langer Zeit eine gründliche Bearbeitung wenigstens einiger Substanzen vorlegen zu können. Bis dahin möchte ich auch eine eingehendere Discussion des theoretischen Theils verschieben, weil ich noch mit Versuchen beschäftigt bin, welche geeignet sein dürften, die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären.

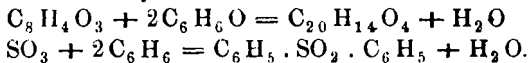
Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferente Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper werde ich mit der Endung — in, die reducirten mit — ein bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben mit Schwefelsäure stark erhitzt neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

#### Phenol.

Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Substanz, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferente Verbindungen erzeugt.

Es gelingt indessen die Reaction in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120—130° eines Gemenges von 10 Theilen Phenol, 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich mit Benzol ausgekocht in ein gelblich weisses Pulver verwandelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger harzartiger Niederschlag von beinahe weisser Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet zeigte der Körper die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_4$  (gef. 75,3 C und 4,6 H ber. 75,5 C und 4,4 H).

Das Phtalein des Phenols entsteht daher nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht:



Hiernach wäre die einfachste Annahme, dass die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht:  $C_6H_4(CO \cdot C_6H_4OH)_2$ . Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtalein sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird. Nach obiger Formel könnte diese Erscheinung nur durch das Verhalten der Acetongruppe hervorgerufen werden; nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber wahrscheinlicher, dass eine chinonartige Gruppe dazu Veranlassung giebt. Wie diese zu Stande kommt, kann indessen nur durch das Experiment nachgewiesen werden, weil man gerade in der aromatischen Gruppe, z. B. in der Geschichte des Benzoin, genug warnende Beispiele hat, wie unsicher es ist Speculationen anzustellen, die nicht Schritt für Schritt durch das Experiment ihre Bestätigung finden. Die nächste Aufgabe wird daher sein, das Phtalein des Phenols, welches einer der einfachsten Körper dieser Gruppe ist, nach allen Seiten hin zu studiren.

Das Phtalein ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Erhitzt man Phenol mit Phtalsäurechlorid und fügt dann Kali hinzu, so bleibt ein Oel ungelöst, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist, während die Flüssigkeit die dem Phtalein eigenthümliche rothe Farbe annimmt. Hier laufen also beide Reactionen neben einander her.

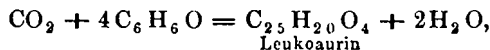
Erhitzt man das Phtalein mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das Phtalin des Phenols in weissen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_4$ , es haben sich also zwei Wasserstoffatome zum Phtalein hinzuaddirt. Es löst sich in Kalilauge

ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein. Dies letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher roth wird.

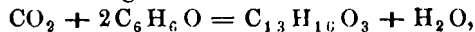
Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt. Dale und Schorlemmer\*) haben kürzlich aus der rohen Rosolsäure das Aurin isolirt und demselben eine Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff beigelegt. Nach den Thatsachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, dass dieser Körper 25 Atome enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit dieser Formel überein:

		gef.	$C_{24}H_{18}O_8$	$C_{25}H_{20}O_8$
Aurin . . . . .	C	66,9	66,6	66,9
	H	4,5	4,2	4,4
		gef.	$C_{24}H_{22}O_{10}$	$C_{25}H_{24}O_{10}$
Aurin mit Krystallwasser .	C	61,8	61,3	62,0
	H	5,3	4,7	5,4
		gef.	$C_{24}H_{20}O_4$	$C_{25}H_{20}O_4$
Leukoaurin . . . . .	C	77,7	77,5	78,1
	H	5,6	5,4	5,2

Wenn man nun annimmt, dass bei der Reaktion zunächst Leukoaurin gebildet wird — und dafür sprechen die Zahlen, welche Kolbe und Schmitt\*\*) für die rohe Rosolsäure gefunden haben, nämlich 75% C und 5% H — so würde der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt sein:



welche der Bildung des Phtaleins analog wäre. Man könnte danach das Leukoaurin so formuliren, dass die Kohlensäure in vier Phenole eingreift, wie die Schwefelsäure bei der Bildung der Phenolsulfosäure in ein Phenol:  $C_6H_4(OH)_4$ . Das Aurin entstünde daraus durch Aufnahme von 4 Atomen O, ich will aber vorläufig keinen besonderen Werth auf diese Formeln legen und begnüge mich damit nachgewiesen zu haben, dass die Rosolsäure ihren Ursprung höchst wahrscheinlich ebenso der Kohlensäure verdankt, wie das Phtalein der Phtalsäure. Die Beobachtung, dass die Rosolsäure mehrere Substanzen enthält, erklärt sich ebenso gut, weil die Kohlensäure auch nach folgender Gleichung wirken könnte:



\*) Diese Ber. IV. S. 574.

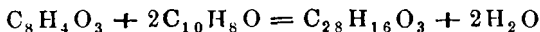
\*\*) Ann. Chem. u. Pharm. CXIX. S. 169.

weil ferner Oxalsäureverbindungen entstehen könnten, und weil endlich Reductionen und Condensationen denkbar sind.

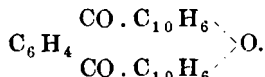
$\alpha$ Naphtol verbindet sich noch leichter mit Säuren und giebt zum Theil ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindungen. Hr. Julian Grabowski aus Warschau hat die Güte gehabt, das Studium derselben zu übernehmen.

#### Julian Grabowski: $\alpha$ Naphtol.

Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Ausziehen mit Alkohol eine weisse Substanz, die aus heissem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. In Kalilauge ist die Substanz nicht löslich, mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{28}H_{16}O_3$  (gef. C 83,6 H 4,2, ber. C 84 H 4), die sich in folgender Weise ableitet:



Die Constitution könnte demnach sein:



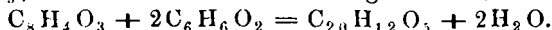
Die Substanz enthält also ein Wasser weniger wie der Phtalsäurenaphtoläther und wie das damit isomere Phtalein des Naphtols, man kann sie daher vorläufig als Anhydrid des Phtaleins des Naphtols bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt dies Anhydrid einen schön rothen Körper, der aber kein Farbstoff ist und grosse Aehnlichkeit mit der Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}O_3$  zu haben und ist also ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Theil und giebt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper.

Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Ausser einer grünen, in Kali löslichen Substanz, bildet sich eine indifferente weisse, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Substanzen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper.

Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf 100° erwärmt, giebt einen indifferentsen, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphtols zu suchen.

## Resorcin.

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf  $195^{\circ}$ , so entsteht das Phtalein des Resorcins (Fluorescein). Das Phtalein krystallisirt aus Alkohol in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Das gefällte zeigte die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_6$  (ber. C 68,6 H 4, gef. C 68,5 H 4,2), das aus Alkohol krystallisirte  $C_{20}H_{12}O_5$ ; das Phtalein entsteht also folgendermassen:

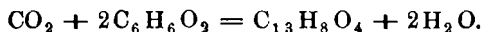


In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es nach Wasserzusatz einen rothen Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch ächt. Im Ganzen zeigt diese Substanz grosse Aehnlichkeit mit Lackmus.

Malin\*) hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phtalein sehr ähnlich sieht. Ich habe den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und in der That eine dem Fluorescein ausserordentlich ähnlich sehende Substanz erhalten, so dass man nicht daran zweifeln kann, dass sie das Succinein des Resorcins ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht:



Vor einiger Zeit habe ich\*\*) ferner gezeigt, dass dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel  $C_{13}H_8O_4$  zukommt, es würde danach das Carbonein des Resorcins sein:



Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Substanz, deren Lösung nicht fluorescirt, wie die des Phtaleins und des Succineins, und die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält, nur dass sie sich nicht sublimiren lässt. Bedenkt man aber, dass bei der Bildung der Rosolsäure und bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Naphtol verschiedenartige Körper entstehen, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder dass es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal da Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Substanzen.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. S. 79.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CLV. S. 257.

## Hydrochinon.

Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisensyd und Thonerde ge eiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

## Brenzcatechin.

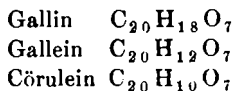
Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.

## Pyrogallussäure.

Dem Gallein, welches durch Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Pyrogallussäure entsteht, habe ich in einer früheren Mittheilung\*) die Formel  $C_{18}H_{14}O_7$  gegeben, irre geführt durch die Eigenschaft der Substanz, mit Alkohol eine krystallisirte Verbindung zu geben. Beim Erhitzen eines aus Alkohol umkrystallisirten Galleins findet nämlich stets ein Verlust statt, der mit den Resultaten der Analyse nicht übereinstimmt. Als nun das Gallein ohne Anwendung von Alkohol in einer concentrirten Pyrogallussäurelösung gelöst und durch Wasser gefällt wurde, zeigte es die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_8$  (gef. 62,4 C 3,7 H, ber. 62,8 C 3,7 H) und verlor beim Trocknen bei  $180^{\circ}$  4,8 Wasser, ber. 4,7. Bei  $180^{\circ}$  getrocknet gab es die Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}O_7$  (gef. 65,6 C und 3,4 H, ber. 65,9 C und 3,3 H). Das Gallein ist also nichts anderes als das Phtalein der Pyrogallussäure und entsteht so:



Das Gallin hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}O_7$  (gef. C. 64,6 H 4,8, ber. C 64,8 H 4,8). Diese Formeln finden ihre Bestätigung dadurch, dass das Gallein bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure liefert. Das Cörolein ist  $C_{20}H_{10}O_7$  (gef. C 66,47 H 2,9, ber. C 66,3 H 2,8). Man hat also folgende Reihe:



Da das Gallein Phtalsäure enthält, so können die andern Säuren, welche eine ähnliche Reaction mit Pyrogallussäure geben, unmöglich dieselbe Substanz liefern. Und in der That hat sich denn auch gezeigt, dass z. B. die Pyromellithsäureverbindung verschieden davon ist, obgleich ihr Färbvermögen ganz mit dem des Galleins übereinstimmt.

\*) Diese Ber. IV. S. 555.

Eine grosse Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oder leicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. Bernsteinsäureanhydrid mit Pyrogallussäure geschmolzen einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von Oxalsäure muss man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön roth. Auch andere organische Substanzen, wie Bittermandelöl, Aceton u. s. w. lassen sich, wie es scheint, nach derselben Methode mit der Pyrogallussäure verbinden.

### Phloroglucin.

Phloroglucin aus Morin dargestellt, giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen rothen Körper.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die besprochene Reaction bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder garnicht verändert.

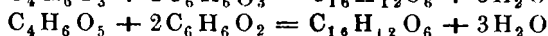
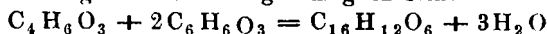
Man kann daher die Phenole als den chromogenen Bestandtheil und die Säuren u. s. w. als die Bindesubstanz bezeichnen und danach alle Verbindungen in folgende Tabelle einordnen.

		Chromogener Bestandtheil.			
		Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure u. s. w.
Bindesubstanz.	Phtalsäure . .	Phtalein des Phenols	—	Fluorescein	Gallein
	Bernsteinsäure:	—	—	Malin's Substanz	—
	Kohlensäure .	Rosolsäure	—	Euxanthon	—
	u. s. w.				

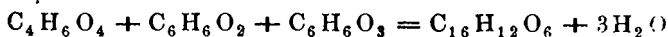
Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe werden gewiss ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber grössere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Gruppen aus der Zucker- oder Pflanzensäurefamilie diese Rolle zu spielen scheinen. Betrachtet man z. B. das Hämatein, so weiss man nach Franz Reim's\*) Untersuchungen, dass es Pyrogallussäure beim

\*) Diese Berichte IV. S. 829.

Schmelzen mit Kali liefert. Dies ist nun zwar kein Beweis, dass es wirklich ein Abkömmling dieser Substanz ist und nicht etwa des Hydrochinons oder des Brenzcatechins, die durch das Schmelzen erst in Pyrogallussäure verwandelt werden könnten, indessen wird man doch nur unter diesen drei Substanzen zu wählen haben. Die Bindesubstanz kann, wenn die Formel  $C_{16}H_{12}O_6$  richtig ist, nur 4 Atome Kohlenstoff haben, die Synthese des Blauholzfarbstoffes wird also nach einer von den folgenden Gleichungen möglich sein:



Apfelsäure.

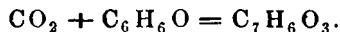


Bernsteinsäure.

Die Substanz  $C_4H_6O_3$  könnte ein Abkömmling der Crotonsäure oder ein Aldehyd der Bernsteinsäure sein. Man sieht übrigens, dass Franz Reim in der l. c. mitgetheilten Formel vermuthlich im Wesentlichen das Richtige getroffen hat, wenn auch das von ihm gewählte Bindeglied zwischen den Pyrogallussäuren unrichtig sein dürfte.

Auch die Familie des Rosanilins wird sich bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschliessen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur dass bei den einen Wasserstoff, bei den andern Wasser entzogen wird.

Ausser der Bildung der Rosolsäure ist übrigens noch eine Reaction bekannt, die mit den beschriebenen Aehnlichkeit zu haben scheint, dies ist die Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Kohlensäure und Natrium:



Es scheint dieser Vorgang in ähnlicher Beziehung zu der Entstehung der Phenolfarbstoffe zu stehen wie die Bildung der Benzolsulfosäure zu der des Sulfobenzids, wenn auch der eine Fall verwickelter ist wie der andere.

Jedenfalls ist durch diese Methode ein ungeheures Feld für die Synthese gewonnen, welche nicht nur Farbstoffe in unbegrenzter Zahl sondern auch andere Substanzen zu liefern verspricht, die, wie die von Hlasiwetz untersuchten Harze, beim Schmelzen mit Kali Phenole geben.