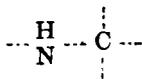


## 225. Otto N. Witt: Ueber neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit <sup>1)</sup> habe ich den Versuch gemacht, den Zusammenhang zwischen der Constitution färbender Verbindungen und ihrer Natur als solche aufzuklären und anschaulich zu machen. Ich stellte dann als den Satz auf, dass die Farbstoffnatur durch die Anwesenheit zweier Gruppen bedingt sei, deren einer die Rolle zufiele, das Molekül des Farbstoffes zur Salzbildung als Base oder Phenol fähig zu machen, deren andere aber die Farbstoffnatur wesentlich bedingte. Dieser letztern gab ich, als wahren Farbstoffträger den Namen „Chromophor“ und erläuterte an den damals bekannten Farbstoffen die Natur der verschiedenen Chromophore. In einem damals nicht veröffentlichten Vortrage vor der Londoner Chemischen Gesellschaft sprach ich die Vermuthung aus, dass der Chromophor des Rosanilins sich aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammensetze, eine Vermuthung, die sich in der später erkannten Constitution des Rosanilins völlig bewährt hat. Seit jener Zeit habe ich mich unausgesetzt mit Studien über denselben Gegenstand befasst und bin dabei zunächst durch die Erkenntniss der enorm chromophorischen Eigenschaften der Gruppe  $\text{--- N} \equiv \text{N} \text{---}$  zur Einführung einer Reihe von Körpern in die Industrie veranlasst worden, die als „Azofarbstoffe“ zur allgemeinsten Geltung gelangt sind. Spätere Studien haben zur Erkenntniss feinerer Beziehungen geführt; da aber das Thema noch lange nicht erschöpft ist, so habe ich, mit Ausnahme einer mündlichen Besprechung in der Londoner Chemischen Gesellschaft weitere Veröffentlichungen aufschieben zu müssen geglaubt. Dagegen sind die zur Belegführung meiner Ansicht unternommenen Versuche soweit vorgeschritten, das ich, wenn auch nur zur Sicherung ungestörter Fortführung meiner Arbeit einiges aus derselben mittheilen zu müssen glaube.

Die schönen, neuerdings erschienenen Arbeiten über die Constitution des Rosanilins lassen als Chromophor desselben die vierwerthige Gruppe

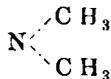


erscheinen. Dadurch ist der directe Beweis für die chromophorischen Eigenschaften einer aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Kette erbracht. Da ferner ausser obiger, einfachster Verkettung von Stickstoff und Kohlenstoff sich noch mancherlei andere Combinationen

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 522.

denken liessen, denen durch doppelte Atomverkettung (wie in der Azogruppe im Vergleich zur Hydroazogruppe) sogar noch erhöhte Farbstoff gebende Eigenschaften zuzuschreiben waren; so habe ich in meinen Versuchen zur Auffindung neuer Farbstoffklassen durch Synthese neuer Chromophore ganz besonders in der angedeuteten Richtung gearbeitet. Es ist mir nun gelungen, durch äusserst gelinde Oxydation von Amido- und Methylgruppen eine Anzahl neuer Farbstoffe darzustellen, welche die Representanten ebenso vieler Reihen neuer Farbstoffe bilden und denen höchst wahrscheinlich aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzte Chromophore zukommen. Durch die nachfolgenden Versuche habe ich zu beweisen gesucht, dass dieses in der That der Fall ist. — Genauer ausgearbeitet sind bis jetzt nur Versuche, in denen Amide des Toluols als Methyllieferanten zur Anwendung kamen und von diesen habe ich wiederum das Metatoluyldiamin zunächst bearbeitet, weil dasselbe leicht erhältlich und ohne Zuthun von Säuren in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist.

Behandelt man die Lösungen molekularer Mengen von Anilinchlorhydrat und Metatoluyldiamin mit gelinden Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder Ferridcyankalium, so findet Farbstoffbildung statt. Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man statt des Anilins das Dimethylparaphenyldiamin anwendet. Die Gruppe



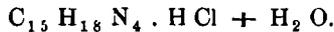
kommt gar nicht zur Geltung und nur die Amidogruppe wird angegriffen, wenn die Lösung andere, methylführende Moleküle dem Oxydationsmittel darbietet. Die Verwendung aber gerade dieser primären Base wurde durch die nachfolgende Ueberlegung geboten.

Versuche hatten gelehrt, dass die zur Erzeugung des neuen Farbstoffes nöthige Menge Oxydationsmittel 4 Atomen Wasserstoff auf ein Gemisch von je 1 Molekül der beiden Basen entspricht. Da nun aber auch 4 Atome Wasserstoff nöthig sind, um Nitrosodimethylanilin in Dimethylparaphenyldiamin überzuführen, so erschien es als möglich, dass bei directer Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluyldiamin unter Austritt von Wasser derselbe Farbstoff entstehen würde, den man durch Oxydation obigen Basengemisches erhält. Damit wäre dann gleichzeitig der Beweis erbracht, dass in der Oxydationsmethode das Dimethylphenyldiamin nicht mehr als zwei Wasserstoffatome und zwar die am primären Stickstoffatom sitzenden, verliert.

Der Versuch hat diese Voraussetzungen Schritt für Schritt bestätigt. Vermischt man die Lösungen molekularer Mengen Metatoluyldiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in warmem Wasser, so entsteht sofort eine tiefblaue Lösung, aus der durch Fällung mit Salz und Waschen des abfiltrirten Niederschlages mit Wasser bis zur

wiederbeginnenden Lösung der Farbstoff analysenrein dargestellt werden kann. Die sorgfältigste Vergleichung mit dem durch Oxydation der gemischten Diamine dargestellten Produkte, belehrte mich über die vollständige Identität beider.

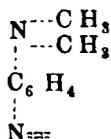
Vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Molekül), 24 g Metatoluyldiamin in je  $\frac{1}{2}$  l Wasser, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün. Die Farbe schlägt alsbald in Tiefblau um, und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle aus. Die Ausbeute ist sehr bedeutend. Aus der Mutterlauge kann mehr von dem Farbstoff gefällt werden. Verwendet man einen Ueberschuss von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat oder Toluyldiamin, so lässt sich derselbe ebenfalls unverändert in der Mutterlauge wiederfinden. Zur Analyse wurden verschiedene Muster verschiedener Darstellungsweise verwendet. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches erst weit über 100° entweicht, da aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, Wasser bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung bewirkt, so musste die krystallwasserhaltige Substanz zur Verbrennung verwandt werden. Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel



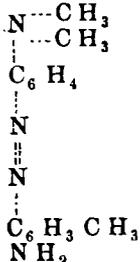
|                 | Berechnet für  |        | Gefunden |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\cdot\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ |        | I        | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   |
| $\text{C}_{15}$ | 180  | 58.44  | 58.31    | 58.52 | 57.98 | 58.37 | —     | —     | —     |
| $\text{H}_{21}$ | 21   | 6.82   | 7.37     | 7.12  | 7.19  | 7.21  | —     | —     | —     |
| $\text{N}_4$    | 56   | 18.18  | —        | —     | —     | —     | 18.66 | 17.88 | 18.10 |
| O               | 16   | 5.19   | —        | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| Cl              | 35.5   | 11.36  | —        | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|                 | 308.5  | 99.99. |          |       |       |       |       |       |       |

Charakteristisch für die Substanz ist das allmälige Zerfallen grosser Krystalle in feines Krystallmehl und die hüpfende Bewegung der kleinen Kryställchen, wenn dieselben aus dem Exsiccator in die Zimmeratmosphäre gebracht werden, jedenfalls auf Hygroscopicität beruhend. Der neue Farbstoff löst sich leicht, mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren genügen aber um diese Lösung in rothbraun überzuführen (Bildung saurer Salze — Analogie mit Rosanilin) essigsäures Natron regeneriert das neutrale Salz. Ammoniak und Alkalien fällen die freie Base als braunes Harz von unerquicklichen Eigenschaften. Beim Liegen an der Luft färbt sich die Base kupferig, wohl unter Bildung des Carbonates, ähnlich dem Rosanilin.

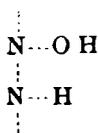
Die Bildungsweise dieses Körpers lässt keinen Zweifel darüber, dass der Rest des Dimethylphenylendiamins



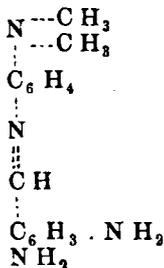
in irgend einer Weise mit dem Reste des Toluyldiamins in Verbindung steht; ob aber mit einem Stickstoff oder einem Kohlenstoffatom oder mit beiden, darüber konnte nur die Reduktion des neuen „Toluylenblaus“ Auskunft geben. Die bei so niedriger Temperatur verlaufende Reaction machte einen Angriff aromatischen Wasserstoffs unwahrscheinlich. Bewiesen wurde aber dieses durch die Thatsache, dass Phenylendiamin bei gleicher Behandlung mit Nitrosodimethylanilin erst beim Erwärmen einen Farbstoff erzeugte, der sich von meinem neuen Blau mindestens so stark unterschied, als das Couper'sche „Gris“ vom Rosanilin. Eine directe Verkettung der Stickstoffatome hätte zu einem Azokörper



geführt, dessen nahe Verwandtschaft zum Chrysoïdin die blaue Farbe der neuen Verbindung kaum rechtfertigte. Dagegen konnte das in meiner Analyse als Wasser berechnete Wasser dem Moleküle angehören und letzteres vielleicht den neuen Chromophor (?)



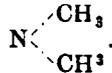
enthalten. Die dritte Möglichkeit endlich, Angriff der Methylgruppe, konnte nur zu der Formel



führen. War Stickstoffverkettung mit oder ohne Sauerstoffeintritt vorhanden, so mussten bei der Reduction Dimethylparaphenyldiamin und Toluyldiamin regenerirt werden, unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff. Hätte Kohlen-Stickstoffverkettung stattgefunden, so war die Sprengung nur der doppelten Bindung und die Entstehung einer neuen Base, unter Absorption nur zweier Wasserstoffatome denkbar.

Die Reduction habe ich mittelst einer sauren Normallösung reinen Zinnchlorürs ausgeführt und mich dabei überzeugt, dass, wenn auf ein Molekül des Farbstoffs mehr als ein Atom Zinnchlorür zugesetzt wurde, der Ueberschuss unangegriffen blieb. Die Reduction erfolgt beim Uebergiessen des Farbstoffes mit der Zinnlösung sofort und unter Ermärmung. Zur Vervollständigung der Reduction wurde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs entzinnt und durch Abdampfen ein äusserst zersetzliches, krystallinisches, hellgraues Chlorhydrat erhalten, welches durch alle Oxydationsmittel, sowie durch Platinchlorid sofort in Toluylenblau zurückverwandelt wird. Die Ueberführung dieses Körpers in ein analysirbares Derivat hat unendliche Schwierigkeiten bereitet. Zunächst habe ich mich überzeugt, dass ich nicht ein Gemisch der Chlorhydrate von Dimethylparaphenyldiamin und Toluyldiamin in Händen hatte. Ein solches Gemisch geht beim Verreiben mit trockenem Natriumacetat und Erhitzen mit Acetanhydrid in einem Körper über, der sich durch Behandlung mit Säuren in Acetyltoluyldiamin vom Schmelzpunkt 219—220° und Acetyldimethylparaphenyldiamin trennen lässt. Für letzteres fand ich den Schmelzpunkt 131°, auch dass es unzersetzt destillirt, ein äusserst schwerlösliches, federig krystallisirendes Pikrat und prismatisches Platindoppelchlorid liefert, Angaben, die mit den kürzlich erschienenen Mittheilungen Wurster's genau übereinstimmen. Diese Base löst sich leicht in Benzol und krystallisirt sehr schön aus diesem Lösungsmittel. Ihr Chlorhydrat giebt mit Oxydationsmitteln eine geringe gelbe Färbung.

Kein derartiger Körper liess sich durch Acetylirung der aus dem Blau erhaltenen Base gewinnen. Allerdings entstand ein basisches Acetylderivat, ein Beweis für die Intactheit der Gruppe



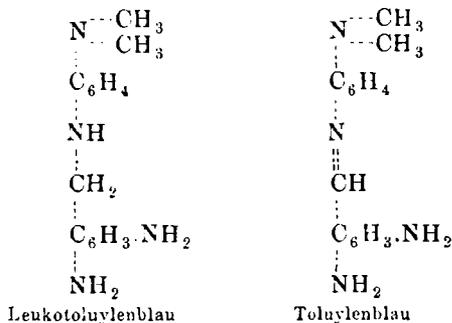
Dasselbe krystallisirte in undeutlichen Warzen aus Alkohol. In Benzol war es unlöslich. Das Pikrat war amorph und schmierig. Das Platindoppelsalz zerfiel im Momente der Entstehung unter Reduction des Platinchlorides. Die wiederholte Krystallisation führte zur Verschmierung, ein Destillationsversuch zur Verkohlung. Alle Oxydationsmittel, ja selbst der Sauerstoff der Luft bewirkten die Bildung eines schmutzig-violetten Farbstoffes.

Endlich wurde in dem Zinndoppelsalze des Reductionsproductes das gesuchte Präparat gefunden. Die entzinnete Lösung wird stark eingedampft und mit der einem Molekül entsprechenden Menge Normalzinnchlorürlösung versetzt, auf 0° abgekühlt und mit Salzsäure gesättigt. Es scheiden sich alle Verunreinigungen ab. Die filtrirte, klare, ganz helle Lösung wird mit einem Ueberschuss Normalzinnlösung versetzt, Krystallabscheidung beginnt sofort. Die abgesaugten, mit wässriger Salzsäure nachgewaschenen Krystalle wurden über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet und besaßen die Zusammen-

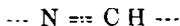
$$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} + \text{SnCl}_2.$$

|    | Berechnet |        | Gefunden |       |
|----|-----------|--------|----------|-------|
| C  | 180       | 37.4   | 37.05    | 36.49 |
| H  | 21        | 4.4    | 5.67     | 5.44  |
| N  | 56        | 11.6   | —        | —     |
| Cl | 106.5     | 22.0   | —        | —     |
| Sn | 118       | 24.6   | —        | —     |
|    | 418.5     | 100.0. |          |       |

Damit scheinen mir die Formeln



erwiesen. Toluylenblau ist der erste einer Reihe von Farbstoffen, die ihre färbende Natur dem zweiwerthigen Chromophor



verdanken. Derselbe kann als Azogruppe  $\cdots \text{N} = \text{N} \cdots$  aufgefasst werden, in der eines der Stickstoffatome durch den dreiwerthigen Complex CH vertreten wird. Und in der That lassen sich Analogien mit dem Azofarbstoffen nicht verkennen.

Ich habe früher <sup>1)</sup> nachgewiesen, dass Amidoazokörper gelegentlich die Rolle von Oxydationsmitteln in der Weise spielen, dass sie anderen Körpern ihren Wasserstoff entreissen, um sich selbst damit zu reduciren. Dieselbe Eigenschaft besitzt, in weit höherem Maasse,

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 873.

das Toluylenblau. Beim blossen Kochen seiner Lösung (während 15—20 Minuten) erleidet ein Theil Reduction zu Leukoblau, auf Kosten zweier Atome Wasserstoff, die einem anderen Theile des Blaus entzogen werden. Es entsteht so ein neuer, schön rosenrother Farbstoff, dessen freie Base aus der von wenig Theer filtrirten, erkalteten Lösung mittelst Alkalien gefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Da dabei ein wenig von der Leukobase den Krystallen anhaftet und dieselben durch langsame Oxydation stets wieder verunreinigt, so empfiehlt sich ein anderes Reinigungsverfahren. Man fügt nämlich zu der durch Kochen des Blaus entstandenen, rothen Lösung etwas Normalzinnchlorürlösung. Die Leukobase wird als Zinndoppelsalz in Lösung gehalten, während sich metallglänzende Krystalle des Doppelsalzes der neuen Farbstoffbase abscheiden. Wenn nicht zuviel des Reagens angewandt wurde und die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, so findet eine Reduction des Toluylenroths nicht statt. Die freie Base dieses Körpers krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser in orangerothem Nadeln, welche bei 150—160° ihr Wasser leicht und vollständig abgeben. Die wasserfreie Substanz ist blutroth und sehr schwer löslich in Alkohol; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{15}H_{16}N_4$ , wie aus folgenden analytischen Daten ersichtlich

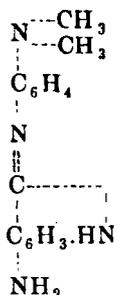
### I. Krystallwasserbestimmung.

|                   | Ber. f. $C_{15}H_{16}N_4 + 4H_2O$ | Gefunden |       |
|-------------------|-----------------------------------|----------|-------|
| $C_{15}H_{16}N_4$ | 77.8                              | 78.19    | 78.25 |
| $H_2O$            | 22.2                              | —        | —     |
|                   | <hr/> 100.0.                      |          |       |

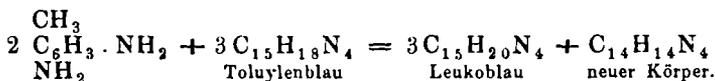
### II. Elementaranalyse der wasserfreien Substanz.

|   | Ber. f. $C_{15}H_{16}N_4$ |        | Gefunden |       |       |
|---|---------------------------|--------|----------|-------|-------|
| C | 180                       | 71.4   | 71.40    | 71.45 | —     |
| H | 16                        | 6.4    | 6.78     | 6.94  | —     |
| N | 56                        | 22.2   | —        | —     | 22.08 |
|   | <hr/> 252                 | 100.0. |          |       |       |

Diese Substanz bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, von rosenrother Farbe, in Wasser leicht löslich und völlig beständig, und saure, von prachtvoll himmelblauer Farbe (verschieden von allen bis jetzt künstlich erzeugten Blaus), welche sich auf Wasserzusatz in freie Säure und das neutrale Salz spalten. Die Lösungen der gewässerten Base in Alkohol und Aether zeigen Fluorescenz. Obschon ich bis jetzt keine directen Beweise dafür habe, so erscheint mir doch kaum eine andere Constitution dieses Körpers denkbar, als die folgende



Jedenfalls entspricht dieselbe den Reactionen des Körpers. Ein anderes Produkt derselben Körperklasse wird durch langsame Entwasserstoffung von Metatoluylendiamin durch Toluylenblau erhalten nach der Formel



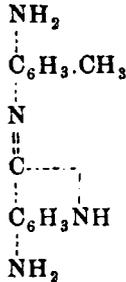
Zu seiner Bereitung werden 9 g Toluylenblau (3 Mol.) und 2.4 g Toluylendiamin (2 Mol.) in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung 12 Stunden auf 35—40° erhitzt. Aus der entstandenen, braunen Lösung wird das schwerlösliche Sulfat der neuen Base durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt (Ausbeute nicht ganz 2 g). Eine zum Vergleich mit erhitzte Lösung von Toluylenblau ohne Zusatz des Diamins ergab keine Fällung mit Schwefelsäure. Das Sulfat wird rekrystallisirt, durch Ueberführung in das Chlorhydrat und Krystallisation dieses letzteren und endliche Zersetzung mit Alkalien in das Hydrat der Base verwandelt. Carminrothe, mikrokrySTALLINISCHE Fällung. Beim Erhitzen auf 120—130° entsteht unter Wasserabgabe der wasserfreien Körper.

|   | Ber. f. C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> |        | Gefunden |       |       |
|---|--|--------|----------|-------|-------|
| C | 168  | 70.6   | 70.07    | 69.71 | 69.71 |
| H | 14   | 5.9    | 6.29     | 6.53  | 6.70  |
| N | 56   | 23.5   | —        | —     | —     |
|   | 238  | 100.0. |          |       | 22.31 |

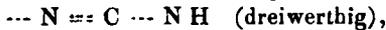
Die hohen Zahlen für Wasserstoff und die zu niedrigen für Stickstoff und Kohlenstoff dürften auf Zurückhaltung geringer Mengen von Krystallwasser beruhen. Ich werde in der weiteren Untersuchung dieser Substanz, sobald ich grössere Mengen derselben besitze, diesen Punkt näher berücksichtigen.

Der neue Körper ähnelt dem Toluylenroth in allen Stücken. Die freie Base ist noch schwerer löslich als die des Roth. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine wundervolle, orangegelbe Fluorescenz. Unter gewissen Umständen kann die Base schön krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind roth mit grünem Flächenschiller. Die Substanz bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, schwerlösliche, schönkrystallisirende, von violetter Farbe, weshalb ich den neuen

Farbstoff als Tolnylenviolett bezeichne, und saure von grasgrüner Farbe. Wenn für das Tolnylenroth die oben angenommene Constitutionsformel richtig ist, so kommt dem Violett die Formel



zu. Als Chromophor enthalten diese Verbindungen die Gruppe



und dieser complicirteren Constitution entspräche die complexe Natur ihrer Farbenerscheinungen.

Ich kann mir nicht verschweigen, dass obige Mittheilungen noch der mannigfachsten Ausarbeitung bedürfen. Es lässt sich jedoch schon in diesen wenigen Versuchen ein gewisses System in der allmäligen Entwasserstoffung der Basen nicht verkennen. Obgleich hier kein zweiwerthiges Element dieses bedingt, so tritt der Wasserstoff doch stets in Atompaaren aus und zwar wird stets je ein Atom von den in Reaction befindlichen Amido-, das andere von der Gesamtheit der Methylgruppen geliefert. Dasselbe Gesetz gilt für die Entstehung des Saffranins, dessen Constitution ich seit langer Zeit zu erforschen suche. Dasselbe steht jedenfalls in nahem Zusammenhang mit meinen neuen Farbkörpern. Dafür spricht seine bis jetzt meines Wissens nicht veröffentlichte Darstellung durch Oxydation einer Mischung von Paratoluyldiamin und Toluidin, das sogenannte Zinkstaubverfahren der Fabriken.

Durch Verwendung von Toluidin (Ortho und Para), der isomeren Toluyldiamine und Xylidin einerseits und Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol und der anderen bekannten Nitrosokörper andererseits habe ich eine grosse Zahl anderer neuer Farbstoffe erhalten, deren Untersuchung im Gange ist.

Technisch anwendbar sind diese Körper bis jetzt nicht, mein Verfahren also auch noch nicht patentfähig. Durch rückhaltlose Publication desselben und der dabei leitenden Ideen habe ich geglaubt, mir die ausschliessliche Ueberlassung dieses neuen Arbeitsfeldes seitens meiner Fachgenossen zu sichern.

London, 9. Mai 1879.