

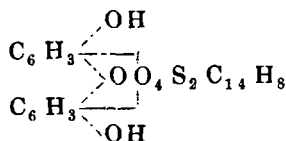
## 85. Eugen Fischer: Ueber eine Reihe neuer Farbstoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

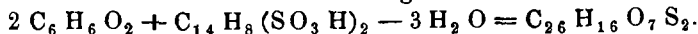
(Eingegangen am 4. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit des Studiums der in vorstehender Mittheilung näher beschriebenen Phenanthrendisulfosäure gelang es mir, die interessante Thatsache aufzufinden, dass letztere Säure beim Erhitzen mit Phenolen, besonders leicht mit Resorcin, schön gefärbte Condensationsprodukte liefert, die mit den von Baeyer entdeckten Phtaleinen die grösste Aehnlichkeit zeigen. Bringt man nämlich 1 Mol. Disulfosäure mit 2 Mol. Resorcin zusammen, erwärmt zunächst auf dem Wasserbad, um die Masse in Fluss zu bringen, mischt gut und steigert hierauf die Temperatur allmählig höher, so findet bei 195—200° eine der Phtalsäureresorcinreaction zum Verwechseln ähnliche Einwirkung statt. Es entweichen Wasserdämpfe und nachdem die Reaction beendigt, ist die Masse fest geworden. Nach dem Erkalten besteht das Reactionsprodukt aus einer spröden, cantharidenglänzenden Masse, die beim Zerreiben ein dunkel rothbraunes Pulver liefert, dessen Lösungen, besonders die alkalischen, eine womöglich noch stärkere Fluorescenz zeigen, als die entsprechenden Fluoresceinlösungen.

Die alkalischen Lösungen des Reactionsproductes, das ich mit Phenanthrensulfleinresorcin bezeichnen will, sind im durchfallenden Licht blutroth, im reflectirten satt grün gefärbt. Um das Sulflein einigermaassen rein zu erhalten, wurde die Rothschmelze zunächst mit Wasser ausgekocht, hierauf in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, wobei es sich in gelben Flocken ausscheidet. Das nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene Product ist ein lockeres, rothbraunes Pulver. Jedenfalls ist es noch nicht rein, doch gab eine vorläufige Schwefelbestimmung Zahlen, die einigermaassen mit der Formel  $C_{26}H_{16}O_7S_2$  stimmen (berechnet 12.7 pCt. S, gefunden 14.22 pCt. S), was besonders im Verein mit den im Nachfolgenden mitgetheilten, bis jetzt beobachteten Eigenschaften des Sulfleins den einstweilen gewählten Namen zu rechtfertigen scheint. Es kommt demselben wohl eine dem Resorcinphtalein analoge Formel:



zu, und es entsteht nach der Gleichung:



Freilich ist hierfür der experimentelle und analytische Beweis noch nothwendig.

Das Sulfein löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser mit goldgelber Farbe, etwas löslicher ist es in Alkohol.

Diese Lösungen färben Seide gelb, seine alkalischen roth.

Der Körper nimmt sehr leicht Brom auf, doch scheint bei Einwirkung einer übermässig grossen Quantität Brom die färbende Eigenschaft verloren zu gehen. Uebergiesst man das Sulfein mit Alkohol und setzt allmählig unter Umschütteln sein gleiches Gewicht an Brom zu, so wird dasselbe unter Temperaturzunahme aufgenommen und es bildet sich eine tiefviolettrothe Lösung, die beim Eingiessen in Wasser eine körnige Ausscheidung des bromhaltenden Sulfeins giebt. Dasselbe ist in Wasser schwerer löslich als das bromfreie Sulfein, löst sich dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol und ist ein dunkelviolettrothes Pulver. Seine alkalischen Lösungen sind bläulichroth und färben Seide ebenso. Beim Behandeln der beiden Sulfeine in alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln tritt Entfärbung ein. Beim Ansäuern bildet sich ein gelblichweisser Niederschlag, ähnlich der Entstehung der Phtaline.

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Sulfein auf. Wasser fällt aus der Lösung dunkelbraune Flocken, deren alkalische Lösung gelbroth gefärbt ist. Ein ähnliches Produkt entsteht beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure.

Produkte von ganz besonders schöner Färbung scheinen die Rosanilinsalze des Sulfeins zu sein. Setzt man nämlich zu dem mit Alkohol übergossenen Sulfein etwas mehr als sein Gewicht an Rosanilin, so entsteht eine prachtvoll kirschrothe Lösung des auch in kaltem Wasser ziemlich löslichen Salzes, welches Seide prächtig roth färbt.

Ein etwas bläulicher gefärbtes Produkt erhält man aus dem entsprechenden bromhaltigen Körper. Die angeführten Prozesse verlaufen alle fast quantitativ.

Wie schon angedeutet, bildet die Phenanthrendisulfosäure auch mit anderen Phenolen derartige Körper. Pyrogallol liefert z. B. ein Produkt, das sich nach dem Waschen in Alkalien mit braunrother Farbe löst.

Andererseits zeigte es sich, dass auch die Phenoldisulfosäure, welche ich nach der Vorschrift von Kekulé und Leverkus<sup>1)</sup> dargestellt habe, mit Phenolen eine ganz analoge Reaction liefert. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass entweder die aromatischen Disulfosäuren überhaupt mit Phenolen unter Wasserbildung gefärbte Condensationsprodukte liefern, oder dass dies doch mindestens bei allen den Disulfosäuren der Fall ist, bei welchen die Sulfogruppen in gewissen Stellungen sich befinden. Im letzteren Falle dürfte bei

<sup>1)</sup> Kekulé, Lehrbuch Bd. 3, S. 236

der Einfachheit der Reaction und der verhältnissmässig niederen Temperatur, bei der sie vor sich geht, ein weiteres Mittel für Schlüsse auf relative Stellungen der Sulfogruppen gefunden sein.

Da ferner ein Versuch mit reiner Phenolmetasulfosäure erwies, dass dieselbe mit Resorcin kein Einwirkungsprodukt der angeführten Art bildet, dass aber, sobald der Monosäure eine Spur Disäure zuge-mischt wird, beim Uebergiessen des Reactionsprodukts mit Ammoniak sofort die charakteristische Fluorescenz entsteht, so könnte hierin möglicherweise ein einfaches Mittel gefunden sein, um in einem Ge-menge von Sulfosäuren die An- oder Abwesenheit von Disäure zu constatiren.

Uebrigens bin ich mir wohl bewusst, dass namentlich die eben ausgesprochenen Vermuthungen noch sehr der weiteren experimentellen Bestätigung bedürfen und ich behalte mir noch die weitere Bearbeitung des in diesen vorläufigen Mittheilungen niedergelegten Materials vor, mit welchem zugleich für die chemische Technik zur Fabrikation einer Reihe neuer Farbstoffe Bahn gebrochen ist und mit dem endlich besonders noch das bis jetzt ziemlich werthlose Phenanthren in in den Kreis der farbstoffliefernden Kohlenwasserstoffe eingetreten ist.

Im Anschlusse bringe ich noch eine Methode der Darstellung von Phenanthrendisulfosäure, wie sie auch technisch leicht ausführbar ist und ein zur Erzielung schöner Nuancen geeignetes Material liefert. Das Phenanthren wird auf die in der vorangegangenen Mittheilung beschriebene Weise sulfirt, in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisirt, vom Calciumsulfat abgepresst, die Kalksalzlösung mit viel Kalkmilch versetzt und durch Neutralisiren mit Kohlensäure der Kalk gefällt. Das sich ausscheidende Calciumcarbonat nimmt hierbei die Verunreinigungen mit sich aus der Lösung. Bei Anwendung einer genügenden Menge Kalk erhält man schon beim ersten Male eine kaum gelblich gefärbte, blau fluorescirende Kalksalzlösung. Diese wird mit einer zur Zersetzung des Kalksalzes unzureichenden Quantität Schwefelsäure versetzt, vom Calciumsulfat wieder abgepresst, das Filtrat möglichst stark eingedampft und die Disulfosäure mit Alkohol ausgezogen, wobei das nicht zersetzte Kalksalz und das Calciumsulfat zurückbleiben. Letztere Körper werden natürlich wieder zur nächsten Operation zurück gegeben.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium.

---