

147. W. v. Miller: Ueber neue Farbstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 13. März.)

Ein eben publicirtes Patent des Hrn. Grässler veranlasst mich, in Kürze die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, welche vor Monaten begonnen, indess noch nicht zum Abschluss gebracht worden ist,

Der Gegenstand meiner Untersuchung war ein Farbstoff, der unter dem Namen „Biebricher Scharlach“ seit einem halben Jahre auf dem Markte erscheint und der nach seiner Analyse und seinen Spaltungsprodukten der in dem Patentgesuch von Grässler erwähnten Farbstoffklasse angehört, als deren Typus die Verbindung $C_6H_5N=N-C_6H_4N=N-C_6H_4OH$ gelten kann. Der genannte Farbstoff wird offenbar dargestellt, indem man das Säuregelb des Handels, ein Gemenge der verschiedenen Sulfosäuren des zuerst von Griess und Martius dargestellten Amidoazobenzols, diazotirt und mit β -Naphtol combinirt. Damit stimmen die Spaltungsprodukte überein, als welche ich Sulfanilsäure, Amidobenzoldisulfosäure und Phenylendiamin fand. Da das Säuregelb kein einheitliches Produkt ist, so kann auch der daraus dargestellte Farbstoff nicht einheitlich sein und ich fand in der That ein Gemisch von rothen Farbstoffen, denen überdiess ein gelber beigemischt ist, dessen Verhalten und Spaltungsprodukte auf Mandarin hinwiesen. Von den rothen Farbstoffen konnte ich zwei isoliren, deren analytische Zahlen annähernd auf eine Di- und Trisulfosäure einer Verbindung von der Formel $C_6H_5N=N-C_6H_4N=N-C_{10}H_6OH$ stimmten. Ich suchte dieses Handelsprodukt synthetisch darzustellen, indem ich Säuregelb diazotirte und mit β -Naphtol combinirte. Ich erhielt einen rothen Farbstoff von den Eigenschaften des Biebricher Scharlach. Er löste sich wie dieser in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe und zeigte im Wesentlichen die gleichen Spaltungsprodukte.

Eine erschöpfende Untersuchung des Biebricher Scharlachs setzt eine genaue Untersuchung des Säuregelb voraus, die mich eben beschäftigt.

Es zeigt sich also, dass Azoverbindungen, die noch einen primären Ammoniakrest enthalten, sich nochmals diazotiren lassen und da diese complicirten Diazoverbindungen ebenso leicht Phenole fixiren, wie die einfachen, so eröffnet sich die Perspective auf eine endlose Zahl neuer Azoverbindungen. Einzelne derselben befinden sich bereits im Handel. So fabricirt unter anderen die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin schon seit längerer Zeit unter der Bezeichnung Ponceau S extra, SS extra, Farbstoffe, welche dieser Klasse von Azoverbindungen angehören. Von diesen Farbstoffen, welche zuerst von einem Chemiker dieser Fabrik, Hrn. Dr. Pfaff, beobachtet wurden, sind mir bereits

zwei in fast chemisch reinem Zustande zur Untersuchung übergeben. Der eine ist gebildet durch Paarung des diazotirten Amidoazobenzols mit Naphtholdisulfosäure, der andere durch Einführen der Amidoazobenzolsulfosäure an Stelle des Amidoazobenzols in dieselbe Reaktion.

Die Untersuchung wurde wesentlich beschleunigt durch die Mittheilung des Hrn. Pfaff, dass das schon seit Monaten in hiesiger Anilinfabrik fabrikmässig dargestellte, von ihm gefundene Ponceaux S der Einwirkung von diazotirtem Säuregelb auf Naphtholdisulfosäure seine Entstehung verdanke.

Berlin im März 1880.

148. H. Schwarz: Ueber einen neuen Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluorescein und Derivate desselben.

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Schon im December des Jahres 1878 machte ich die Beobachtung, dass Orcin beim Erwärmen seiner Lösung mit Aetzalkalien und Chloroform sich purpur- dann feuerroth färbt, und dass die Flüssigkeit beim Verdünnen ungemein stark grüngelb fluorescirt. Die Reaktion ist so empfindlich, dass man sich ihrer nicht allein als Nachweis von sehr geringen Orcinmengen, sondern auch sehr vortheilhaft zum Erkennen derjenigen Flechtensäuren bedienen kann, welche bei ihrer Zersetzung Orcin liefern. Man braucht in der That nur ein kleines Bruchstück einer solchen Flechte, z. B. einer Lecanora- oder Roccellaart mit verdünnter Kalilauge und einem Tröpfchen Chloroform längere Zeit in einem Wasserbade zu erwärmen, um beim Verdünnen die grüngelbe Fluorescenz hervortreten zu sehen. Am sichersten geschieht dies, wenn man die Flechte in einem Reagenzrohr mit 5 procentiger Kali- oder Natronlauge einige Minuten kocht, um die Orcinbildung zu vollenden, die klare Flüssigkeit in ein anderes Reagenzrohr abgiesst, das Chloroform zusetzt und das Rohr dann etwa 10 Minuten in ein gelinde kochendes Wasserbad eintaucht und endlich mit Wasser verdünnt.

Bei der Neutralisation und dem Zusatze von Bromwasser bildete sich aus dem fluorescirenden Farbstoffe eine dem Eosin nahestehende Verbindung, deren alkalisch-alkoholische Lösung kirschroth durchsichtig erschien und gelb fluorescirte. Es lag daher nahe, an die Bildung des bekannten Fluoresceins auf diesem Wege zu denken, obwohl der Reaktionsvorgang nur schlecht mit der Formel desselben in Einklang zu bringen war. Ich machte im Januar 1879 Hrn. A. W. Hofmann brieflich Mittheilung, um mir deren Priorität zu sichern. Diè HH. F. Tiemann und E. Helkenberg haben später im 8. Hefte des XII. Jahrganges dieser Berichte S. 999 eine ausge-