

211. E. Hjelt: Notiz über Caryophyllin.

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Der Gesellschaft der Wissenschaften zu Helsingfors habe ich einige kleine Untersuchungen über Caryophyllin vorgelegt.

Das Material, welches ich Hrn. E. v. Gerichten verdanke, hatte die von anderen Chemikern und zuletzt von E. Mylius ¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Das Caryophyllin hat, wie bekannt, dieselbe empirische Zusammensetzung wie Campher. Mylius nimmt die doppelte Formel, $C_{20}H_{32}O_2$, an. Ob die beiden Körper sonst etwas gemein haben, darüber hat sich noch Niemand bestimmt ausgesprochen.

Beim Oxydiren mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme unter denselben Bedingungen, wie bei der Ueberführung des Camphers in Camphersäure, bildete sich die von Mylius beschriebene Caryophyllinsäure, $C_{20}H_{32}O_6$. — Erhitzt man mit Essigsäureanhydrid auf 100° , so bildet sich ein Acetylderivat. Die erhaltenen Krystalle sind monoklin und schmelzen bei 184° .

Mit Phosphorpentachlorid erhielt ich zwei Chlorprodukte, in denen die Chlorbestimmungen nur gut mit den für die Formeln $C_{40}H_{63}O_3Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2Cl_3$ berechneten Zahlen stimmen.

Ich glaube daher, dass das Caryophyllin die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ besitzt. Auch seine physikalischen Eigenschaften deuten ein sehr hohes Molekulargewicht an. Seine Isomerie mit Campher scheint nach dem bis jetzt Bekannten nur eine zufällige zu sein.

Nach einer Privatmittheilung von Hrn. v. Gerichten hat er vergebens versucht, Cymol aus Caryophyllin darzustellen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, April 1880.

212. R. Nietzki: Ueber die durch Einwirkung von Naphtol auf Diazoazobenzol entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 6. April 1880.)

In No. 5 dieser Berichte S. 542 veröffentlicht Hr. W. v. Miller eine Notiz über den unter dem Namen Biebricher Scharlach im Handel vorkommenden Farbstoff. Da dieses Produkt meines Wissens von mir zuerst dargestellt wurde, und ich mich überhaupt seit längerer Zeit mit der vorliegenden Körperklasse beschäftige, erlaube ich mir jener Publikation einige Ergänzungen hinzuzufügen.

Der Farbstoff wurde nicht vor 6 Monaten, sondern bereits im Februar 1879 von der hiesigen Anilinfarbenfabrik von Kalle & Co.

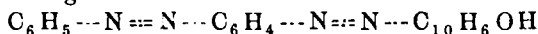
¹⁾ Diese Berichte VI, 1053.

zuerst in den Handel gebracht. Etwa ein halb Jahr später fabricirte ihn unabhängig die Firma Fried. Bayer & Co. in Elberfeld.

In Folge gewisser, hier nicht näher zu erörternder Umstände veranlassten beide Firmen gemeinsam Hrn. Fr. Grässler, den Inhaber des Säuregelbpatentes, zur Einreichung eines Patentgesuches für den rothen Farbstoff.

Die Einreichung desselben erfolgte am 29. November 1879, die Publikation jedoch erst am 16. Februar 1880. Die unter dem 13. März, also fast vier Wochen später, einlaufende Notiz des Hrn. v. Miller enthielt ausser der Identificirung des Biebricher Scharlachs mit einem in der Patentanmeldung beschriebenen Farbstoffe nichts Neues, wohl aber einige irrthümliche Angaben, die ich hierorts berichtigen möchte.

Hr. v. Miller sagt: das Produkt enthielt 2 rothe Farbstoffe, deren analytische Zahlen annähernd auf eine Di- und Trisulfosäure einer Verbindung der Formel



stimmten. Es ist zu bedauern, dass er diese Zahlen nicht mittheilt, denn nach meinen Erfahrungen enthält das Säuregelb nur die Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols. Da der rothe Farbstoff dem entsprechend zusammengesetzt sein muss, so muss es befremden, dass Hr. v. Miller aus unrichtigen Analysen die richtige Formel des Azokörpers berechnen konnte.

Die Spaltung des Körpers bei der Reduktion in Paraphenylen-diamin, Sulfanilsäure und Amidobenzoldisulfosäure, welche Hr. v. Miller angiebt, trägt übrigens dem Vorkommen einer Trisulfosäure keine Rechnung. Nach meinen Versuchen entsteht übrigens aus Disulfosäure keine Amidobenzoldisulfosäure, sondern Phenyldiaminsulfosäure neben Sulfanilsäure und selbstverständlich Amidonaphtol.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Farbstoffe behalte ich mir vor und möchte nur noch bemerken, dass die ihrer Bildung zu Grunde liegende Reaction durchaus nicht völlig neu ist, wie dieses Hr. v. Miller zu glauben scheint.

Bereits Kekulé¹⁾ hat die Bildung einer Diazoverbindung aus Amidoazobenzol beobachtet. Näher studirt ist diese jedoch von Caro und Schraube, über welche Arbeit Hr. Caro in einem Vortrag auf der Münchener Naturforscherversammlung 1877²⁾ referirt.

Genannte Chemiker combinirten damals bereits den Körper mit Phenol, doch handelte es sich hier nicht um die Darstellung von Farbstoffen, sondern hauptsächlich um Feststellung der Constitution des Griess'schen Pheno!bidiazobenzols.

1) Kekulé, Chemie der Benzolderivate I, S. 208.

2) Diese Berichte X, 2230.

Erst die Einführung des Naphtols, sowie der Schwefelsäurereste macht die Körper als Farbstoffe verwendbar. Die Combinationen der Diazoazokörper mit β -Naphtol, und dieses sind wohl die einzigen technisch wichtigen, zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Sie färben sich damit prachtvoll grün, wenn sie den Schwefelsäurerest im Azokörper, dunkelblau dagegen, wenn sie diesen in der Naphtolgruppe haben.

Dass übrigens die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin unter dem Namen Ponceau S. und SS. extra derartige Farbstoffe seit längerer Zeit fabricirt, ist wohl ein Irrthum seitens des Hrn. v. Miller.

Ich habe mir von den verschiedensten Seiten Farbstoffmuster verschafft, welche diese Fabrik unter Marke Ponceau S. und SS. extra in den Handel bringt.

Es sind Gemenge durchaus bekannter Farbstoffe, über deren Natur ich vielleicht bei anderer Gelegenheit Mittheilung machen werde, sie enthalten jedoch keine Spur von den obigen Körpern, von denen sich eine geringe Beimengung scharf durch die Schwefelsäurereaktion erkennen lässt. Obige Aktiengesellschaft hat allerdings unter dem 20. Januar 1880, also zwei Monate nach Einreichung des Patentess ein Verfahren zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe gesetzlich deponirt.

Hr. Grässler erhielt gleich nach Publikation des Patentess ein Farbstoffmuster von dieser Gesellschaft übersandt, welches mir zur Untersuchung übergeben wurde.

Der Farbstoff war offenbar mit Naphtoldisulfosäure und Amidoazobenzol dargestellt, gehörte also zu den angeblich von Hrn. Pfaff¹⁾ entdeckten Körpern.

Die Reinheit dieses Produktes war so gering, dass dasselbe schwerlich den Anforderungen, welche man heutzutage an einen verkäuflichen Farbstoff stellt, entsprechen dürfte.

Ich möchte daraus schliessen, dass die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zur damaligen Zeit die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Fabrikation jedes neuen Farbstoffes entgegenstellen, noch nicht überwunden hatte.

Biebrich a. Rh. i. April 1880.

¹⁾ Dieselben sind ebenfalls in der Grässler'schen Patentbeschreibung enthalten.