

256. W. v. Miller: Zur Kenntniss des Biebricher Scharlachs.
(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Notiz Hrn. Nietzki's (diese Berichte XIII, 800) hat gezeigt, dass ich mich über den Charakter des Biebricher Scharlachs nicht getäuscht habe und dass die rothen Farbstoffe dieses Handelsproduktes wirklich Sulfosäuren eines Azokörpers von der Zusammensetzung $C_6H_5N::N---C_6H_4---N::N---C_{10}H_6OH$ sind. Die Form jedoch, in welcher der genannte Chemiker andererseits meine Untersuchung zu beurtheilen sich bemüssigt gefunden hat, veranlasst mich schon früher, als ich es in Rücksicht auf den völligen Abschluss meiner Arbeit gewünscht hätte, einige weitere Mittheilungen in dieser Angelegenheit zu machen.

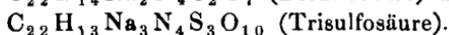
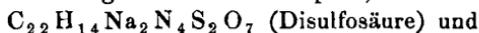
Ob Hr. Nietzki Analysen, die ich noch gar nicht veröffentlicht hatte, für richtig oder unrichtig hält, dürfte allerdings für die Sache selbst ohne Belang sein, allein da er einzelne von mir angeführte Thatsachen als irrthümlich hinzustellen gesucht hat, so scheint es angezeigt, dass ich meine bisher nur allgemein angedeutete Auffassung der betreffenden Substanz näher begründe.

Die von mir befolgte Untersuchungsmethode bestand darin, dass ich die Natronsalze der Farbstoffsäuren mit kaltem Alkohol trennte. Ich erhielt auf diese Weise in Alkohol gelöst einen gelben Farbstoff, den ich als mechanisch beigemengte Betanaphtol-Azobenzolsulfosäure (Mandarin) anspreche. Beim Kochen derselben mit Zinkstaub erhielt ich als Spaltungsprodukt Sulfanilsäure. Die Analyse des gelben Farbstoffs, welcher durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure gereinigt worden war, ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}N_2H_{12}O_4S$
C	58.52	59.2	58.54
H	4.72	4.17	3.66
N	8.16	—	8.48.

Die rückständigen, rothen Farbstoffe löste ich in Wasser und fällte sie fraktionirt mit Alkohol. Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise reine Verbindungen darzustellen. Die Untersuchung der einzelnen Fällungen liess unzweideutig erkennen, dass hier ein Gemenge von Substanzen vorlag, welche in ihren chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen.

Die Analyse verschiedener Fraktionen, sowie der Spaltungsprodukte derselben deutete auf die Gegenwart von Natronsalzen der Sulfosäuren des oben angedeuteten Azokörpers, zumal der Verbindungen



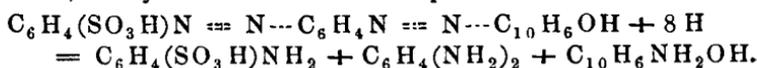
Was das Vorhandensein der Disulfosäure anlangt, so wird dasselbe von Hrn. Nietzki nicht bestritten. Er bezweifelt aber die Gegenwart der Trisulfosäure und nimmt statt dieser eine Monosulfosäure an.

Gegen die Annahme einer Monosulfosäure wird von meiner Seite in keinerlei Weise Einwand erhoben. Ihre Anwesenheit ergibt sich schon aus der Darstellung des Farbstoffs aus Säuregelb und dann aus dem Auftreten von Phenylendiamin unter den Spaltungsprodukten; auch habe ich nie behauptet, dass die Natronsalze der Di- und der Trisulfosäure die einzigen Bestandtheile des rothen Farbstoffgemenges seien. Unsere Ansichten laufen also nur bezüglich der Trisulfosäure auseinander. Die Annahme des Vorhandenseins einer Trisulfosäure meinerseits stützt sich zunächst auf die Beobachtung, dass der Kohlenstoff der rothen Farbstoffsalze in dem Maasse abnahm, als die Fraktionen fortgesetzt wurden. Der unlöslichste Theil des rothen Farbstoffgemenges gab in der That Zahlen, welche mit den Werthen einer Trisulfosäure nahezu übereinstimmten, wie sich aus folgender Vergleichung ergibt:

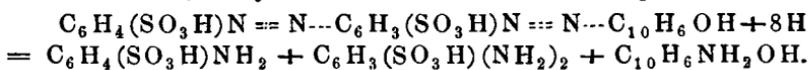
	Monosulfosäure	Disulfosäure	Trisulfosäure	Gefunden
C	58.15	47.48	40.12	41.68
H	3.30	2.52	1.98	2.87.

Die Ergebnisse dieser Analyse allein würden mich begreiflich zur Annahme einer Trisulfosäure nicht berechtigt haben, allein die Existenz einer solchen Säure in dem Farbstoffgemenge wird auch durch die von mir beobachteten Spaltungsprodukte angedeutet. Als solche habe ich Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure), Amidobenzoldisulfosäure (Disulfanilsäure) und Phenylendiamin nachgewiesen.

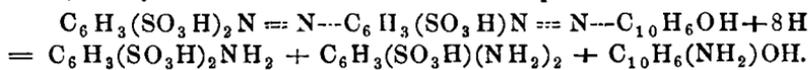
Nach den über diese Gruppe von Verbindungen vorliegenden Angaben durfte man bei der Reduktion der Monosulfosäure Amidobenzolsulfosäure, Phenylendiamin und Amidonaphtol erwarten.



Bei der Reduktion der Disulfosäure liess sich die Bildung von Amidobenzolsulfosäure, Phenylendiaminsulfosäure und Amidonaphtol erwarten.



Die Reduktion der Trisulfosäure endlich musste Amidobenzoldisulfosäure, Phenylendiaminsulfosäure und Amidonaphtol liefern.



Man sieht, dass die von mir erhaltene Amidobenzoldisulfosäure sich ungezwungen nur aus der Annahme einer Trisulfosäure erklären lässt. Was nun den Nachweis der Amidobenzoldisulfosäure anlangt, so war derselbe wesentlich erschwert durch die Gegenwart einer grossen Menge von Amidobenzolsulfosäure (von Disulfosäure und Monosulfosäure herrührend). Das durch Reduktion entstandene Säuregemisch, in heissem Wasser gelöst, und mit Alkohol versetzt, giebt Anschüsse

von mehr oder weniger reiner Amidobenzolsulfosäure. Die Mutterlauge dieser Krystalle scheidet nach längerem Stehen noch eine weitere Menge Amidobenzolsulfosäure aus; die abfiltrirte Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Abdampfen, einer Kältemischung ausgesetzt, Krystalle, welche sich schon ihrem äusseren Habitus nach von der Amidobenzolsulfosäure unterscheiden. Eine absolute Trennung von letzterer Säure gelingt aber auch so nicht; indess hat die Analyse gleichwohl Zahlen ergeben, welche sich nur durch die Annahme einer Amidobenzoldisulfosäure interpretiren lassen.

Ich stelle die gefundenen Zahlen mit den berechneten Werthen der Amidobenzolmonosulfosäure und der Phenyldiaminmonosulfosäure, welche hier allein in Betracht kommen können, sowie der Amidobenzoldisulfosäure zusammen.

	Amidobenzol- monosulfosäure	Phenyldiamin- monosulfosäure	Amidobenzol- disulfosäure	Versuch
C	41.62	38.29	28.46	29.7
H	4.05	4.26	2.77	3.57.

Der kleine Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff erklärt sich leicht aus der Beimengung einer minimalen Quantität von Amidobenzolmonosulfosäure.

Die Bildung einer Trisulfosäure lässt sich übrigens auch ungezwungen erklären, denn man braucht nur anzunehmen, dass bei gesteigerter Temperatur die Sulfurirung des zur Darstellung von Säuregelb verwendeten Amidoazobenzols theilweise über die Erzeugung der Disulfoverbindung hinausgeht. Je nach der Ausführung dieser Operation wird man es mit verschiedenen Gemengen der Sulfosäuren zu thun haben, aus denen alsdann bei der weiteren Behandlung, bei der Azotirung und Einwirkung von Phenolen, verschiedene Farbstoffgemenge entstehen müssen.

Dass mir bei der Interpretation meiner analytischen Resultate die Mittheilung des Hrn. Pfaff, dass in der hiesigen Anilinfabrik das Säuregelb des Handels zum Aufbau von Farbstoffen benutzt werde, sehr wesentlich zu Gute gekommen ist, habe ich in meiner Notiz nicht unerwähnt gelassen. Dieselbe veranlasste mich alsbald das Säuregelb mit den verschiedensten Phenolen zu behandeln, und so gelang es denn auch bald, indem ich das β -Naphtol auf dasselbe einwirken liess, eine Verbindung von den Eigenschaften des Biebricher Scharlachs zu erhalten. Es waren zumal die von mir beobachteten Farbreaktionen mit concentrirter Schwefelsäure, die auch von Herrn Nietzki bestätigt worden sind, welche jeden Zweifel beseitigen mussten.

Noch will ich hier bemerken, dass ich mich veranlasst sehe von der Untersuchung des Säuregelbs, welche ich in meiner Notiz angekündigt hatte, abzustehen, da ich von Herrn Griess privatim benachrichtigt worden bin, dass er selbst mit dieser Aufgabe beschäftigt sei.