

450. R. Nietzki: Ueber Biebricher Scharlach.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ über die als Farbstoffe in den Handel kommenden Einwirkungsprodukte von Diazoazobenzol auf β -Naphthol behielt ich mir eine ausführliche Beschreibung dieser Körper vor und erlaube mir jetzt dieselbe nachstehend der Gesellschaft vorzulegen.

Als Typus der vorliegenden Körperklasse muss das bereits von Caro und Schraube²⁾ dargestellte Phenoltetrazobenzol, das Einwirkungsprodukt von Phenol auf Diazoazobenzol, betrachtet werden.

Diesem Körper analog stellte ich aus β -Naphthol und Diazoazobenzol ein β -Naphtholtetrazobenzol dar, welches ich, da es die Grundlage der betreffenden rothen Farbstoffe bildet, zunächst beschreiben will.

Dieser Körper entsteht leicht, wenn man eine aus Amidoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit bereitete Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen β -Naphthollösung zusammenbringt.

Die Substanz bildet so ein lebhaft ziegelrothes Pulver, ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in hübschen, braunen Blättchen, welche immer grünen Metallschimmer zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelgrüner Farbe, scheidet ihn jedoch auf Wasserzusatz unverändert ab. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche sich durch concentrirte Schwefelsäure blau färbt. Energische Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, spalten ihn in Amidonaphthol, Paraphenylendiamin und Anilin.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ --- N} \equiv \text{N} \text{ --- C}_6 \text{H}_4 \text{ --- N} \equiv \text{N} \text{ --- C}_{10} \text{H}_7 \text{O.}$$

	Theorie $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	Versuch
C	75.00 pCt.	74.70 pCt.
H	4.54 -	5.0 -
N	15.90 -	16.13 - .

Wendet man statt des Amidoazobenzols in obiger Reaktion die Sulfosäuren desselben an, so entstehen die Sulfosäuren des β -Naphtholtetrazobenzols. Die Monosulfosäure, aus Amidoazobenzolmonosulfo-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 800.

²⁾ Tageblatt d. 50. Naturforscherversammlung, 1877.

säure dargestellt, bildet mit Alkalien Salze, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser lösen und sich daraus beim Erkalten als brauner, flockiger Niederschlag abscheiden. Das Natronsalz liess sich aus verdünntem Alkohol in hübschen, rothen Krystallnadeln erhalten, welche beim Trocknen Krystallwasser verlieren. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes entsprach der Formel:

$$\text{Na SO}_3 \text{ C}_{22} \text{ H}_{15} \text{ N}_4 \text{ O.}$$

	Theorie	Versuch
C	58.15 pCt.	58.41 pCt.
H	3.30 -	3.67 -
Na	5.02 -	4.67 -
S	7.04 -	6.80 - .

Die Disulfosäure, aus der Amidoazobenzoldisulfosäure dargestellt, unterscheidet sich von der vorstehenden durch viel grössere Wasserlöslichkeit. In wenig heissem Wasser zerfliesst ihr Natriumsalz zu einem zähen Syrup, welcher erst nach langem Stehen krystallinisch wird. Versetzt man eine verdünntere, heisse Lösung vorsichtig mit Kochsalz, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in Gestalt einer aus langen, verfilzten Nadeln bestehenden Gallerte aus.

Für die Analyse wurde das Natriumsalz ebenfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildete so haarfeine, hochrothe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust braun werden. Die erhaltene, niedrige Schwefelzahl liess noch auf eine Verunreinigung mit der schwer zu entfernenden Monosulfosäure schliessen.

Das Salz wurde ebenfalls bei 130° getrocknet.

	Theorie f. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}(\text{N}_2\text{CO}_3)_2$	Versuch
C	11.31 pCt.	10.80 pCt.

Beide Salze bilden äusserst beständige Salze, welche durch verdünnte Salze nicht zerlegt werden. Starke Salzsäure scheidet bei genügender Concentration der Lösungen daraus die Säuren ab, welche in Löslichkeit und Ansehen den Alkalisalzen sehr ähnlich sind. Die Kalk- und Baryumsalze sind fast völlig unlöslich.

Starke Alkalilauge färbt die rothen Salze schmutzig violett, concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure bilden die Bestandtheile des Biebricher Scharlachs. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, sie färben Wolle und Seide in Gegenwart von sauren Beizen in schön cochenillerothener Nuance und übertreffen alle bisher bekannten rothen Azofarbstoffe an Farbkraft.

Höhere Sulfosäuren als die Disulfosäure sind in dem Handelsprodukt nicht enthalten. Die Trisulfosäure des Amidoazobenzols kann unter den bei der Fabrikation eingehaltenen Bedingungen höchstens spurenweise entstehen.

Der daraus entstehende, rothe Farbstoff würde aber, da er durch Kochsalz nur sehr schwierig abscheidbar ist, bei weiteren Reinigungsprocessen in der Mutterlauge bleiben. Man sucht schon aus diesem Grunde die Bildung solcher höheren Sulfosäuren zu vermeiden.

Eine sehr interessante Spaltung zeigen diese Körper unter dem Einflusse gelinder Oxydationsmittel. Behandelt man die alkalischen Lösungen obiger Sulfosäuren mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so spaltet sich nur Amidonaphtol ab, während die Amidoazobenzolsulfosäure zurückgebildet wird. Es gestattet diese Reaction die Körper ihrer Herkunft nach sofort zu erkennen.

Es liegt auf der Hand, dass man durch Einwirkung der Sulfosäuren des Naphtols auf Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren noch eine erhebliche Anzahl von Farbstoffen combiniren kann.

Dieselben lassen sich durch eine sehr interessante Farbenreaction ihrer Constitution nach leicht unterscheiden.

Farbstoffe, welche nur in den Benzolkernen sulfonirt sind, färben sich ebenso wie der schwefelfreie Azokörper durch concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün.

Körper, welche die Sulfogruppe nur im Naphtol enthalten, werden durch dieses Reagens violett und solche, welche sie im Naphtol und gleichzeitig im Benzolrest enthalten, rein blau gefärbt.

Behandelt man das Tetrazobenzol- β -naphtol bei 60—100° mit rauchender oder bei höherer Temperatur mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so scheinen die Sulfogruppen in beide Reste einzugreifen. Im ersteren Falle entsteht direkt eine blaue Lösung, bei Anwendung von englischer Schwefelsäure dagegen löst sich der Azokörper unverändert mit grüner Farbe, welche erst bei längerem Erhitzen auf 100—120° unter Bildung der Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt.

Biebrich a./Rh., August 1880.