

schmolzen. Es lag also das früher¹⁾ beschriebene Dichlornaphtostyryl vor, d. h. das durch Nitriren des α -Naphtamides erhaltene Nitronaphtamid entspricht der schon bekannten Mononitro- α -naphtoëssäure vom Schmelzpunkt 215°, und beim Nitriren des α -Naphtamides erhält man, wie es scheint, fast nur dieses Nitronaphtamid, eine Verbindung, auf die ich später wahrscheinlich zurückkommen werde.

Upsala, Juli 1886. Universitätslaboratorium.

416. K. Heumann und Th. Heidelberg: Ueber den Einfluss substituierender Elemente und Radicale auf die Nuance einiger Farbstoffe. I.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ohne Zweifel besteht zwischen der Farbe einer Verbindung und ihrer Zusammensetzung der innigste Zusammenhang, aber es ist bis jetzt doch nur in überaus spärlicher Weise gelungen, gewisse Gesetzmässigkeiten in dieser Beziehung zu beobachten.

Naturgemäss richtet sich die Aufmerksamkeit zunächst auf die lebhaft gefärbten Verbindungen und insbesondere auf die eigentlichen Farbstoffe. Bei vielen Klassen der letzteren lassen sich zwar gewisse Regelmässigkeiten zwischen Zusammensetzung resp. Constitution und Farbe erkennen, versucht man aber ein allgemeineres Gesetz daraus abzuleiten, so ergibt es sich, dass hierzu nur eine bei weitem nicht genügende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Wir beabsichtigen nun, einige dieser Lücken auszufüllen, um so wenigstens bei den wichtigsten Theerfarbstoffen den Einfluss mancher substituierender Elemente und Radicale genauer festzustellen und womöglich zu allgemeinen Schlussfolgerungen zu gelangen.

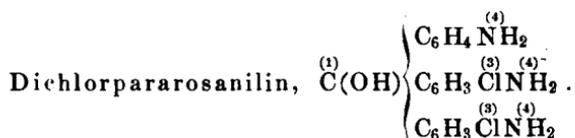
Einführung von Chlor in das Molekül des Parafuchsin.

Die Einführung von Chloratomen in das Molekül des Pararosanilins konnte geschehen durch Anwendung von chlorirten Materialien bei der Herstellung des Pararosanilins oder durch Chlorirung des fertigen Farbstoffs resp. der Farbbase. Der erstere Weg musste ein Product von im Voraus bekannter Constitution liefern, und wir schlugen ihn deshalb zuerst ein.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1133.

Wird Paratoluidin gemeinschaftlich mit einem chlorirten Anilin durch Arsensäure oxydirt, so ist die Bildung eines Dichlorpararosanilins zu erwarten. Dagegen muss ein Monochlorpararosanilin entstehen durch Oxydation eines Gemenges aus gechlortem Paratoluidin und Anilin. Die Bildung eines Rosanilinfarbstoffes setzte voraus, dass die Parastelle zur Amidogruppe in jenen Basen für den Eingriff des Methankohlenstoffes leicht disponibel ist, und es war daher zu erwarten, dass bei Anwendung eines Amins, in welchem die Parastelle durch Chlor ersetzt ist, die Farbstoffbildung nur schwierig oder gar nicht eintritt.

Geprüft wurden in dieser Hinsicht Gemenge von Paratoluidin mit Ortho-, Meta- und Parachloranilin in der Arsensäureschmelze.



Es wurden 20.9 g Paratoluidin, 50 g Orthochloranilin und 106 g 75procentige Arsensäurelösung einige Stunden auf circa 190° erhitzt, bis eine Probe des Productes mit Alkohol auf Fließpapier gebracht keine Aenderung der Nuance zeigte. Die erkaltete, metallglänzende Schmelze kochten wir mit Wasser aus und filtrirten die dunkelrothe Lösung von etwas Harz ab. Um den Farbstoff noch weiter zu reinigen, wurde die Lösung mit wenig Soda versetzt, von dem entstandenen geringen Niederschlag getrennt und dann ausgesalzen.

Der sich in dunkelrothen Flocken ausscheidende Niederschlag wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Ammoniak die Farbbase gefällt. Um sie von etwa gebildeten Chrysanilin ähnlichen Producten zu befreien, ward sie mehrmals mit Aether extrahirt, und in der That färbte sich letzterer intensiv gelb und zeigte die charakteristische, grüne Fluorescenz des Chrysanilins, dessen höheres Homologes oder Chlorsubstitutionsderivat wir wohl unter den Händen hatten.

Die so gereinigte Farbbase wurde wieder in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres durch Abdunsten seiner alkoholischen Lösung als krystallinische Masse mit grüngoldenem Metallglanz, ganz dem gewöhnlichen Fuchsin gleichend, erhalten. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, das Product in besseren Krystallen zu erhalten, was übrigens bei gewöhnlichem Fuchsin auch nur schwierig gelingt, wenn so geringe Substanzmengen vorliegen. Hierzu kommt noch, dass das Dichlorpararosanilin eine weit schwächere Base als Pararosanilin und Rosanilin ist und ihre Salzlösungen sich schon bei der Siedehitze unter Abscheidung der Farbbase zersetzen.

Die aus der Farblösung durch Ammoniak gefällte, röthliche Flocken bildende Base wurde abfiltrirt, ausgewaschen, bis das Filtrat völlig chlorfrei war, und dann etwas über 100° getrocknet und analysirt. Während die Theorie für ein Dichlorpararosanilin 18.98 pCt. Chlor verlangt, ergab die Bestimmung 17.70 pCt. Chlor. Wenn auch diese Zahl von der berechneten etwas abweicht, so ist doch im Hinblick auf die Unmöglichkeit, den Farbstoff durch Umkrystallisiren zu reinigen, das Resultat als genügender Beweis für die Anwesenheit von 2 Atomen Chlor im Pararosanilinmolekül zu betrachten.

Dichlorpararosanilin löst sich in Alkohol, nur sehr wenig in Aether und nicht in Wasser. Mit wenig Säure, z. B. Salzsäure, liefert es das dem Fuchsin gleichende, jedenfalls einsäurige Salz, dessen wässrige oder alkoholische Lösung prachtvoll blauroth ist, während sich ein saures Salz bildet, wenn diese Lösung mit mehr Mineralsäure versetzt wird, wobei die Farbe in Braungelb übergeht. Wasserzusatz stellt die rothe Farbe wieder her. Wird die Farbstofflösung zum Sieden erhitzt, so scheidet sich die Farbbase zum Theil aus, was bei Ausführung von Färbeproben einen starken Alkoholzusatz nöthig machte. Der Farbstoff erzeugt auf Seide ein Fuchsinroth von stark blauer Nüance, während das nichtchlorirte Pararosanilinsalz gelbstichiges Roth liefert. Das Absorptionsspectrum zeigt einen schwarzen Streif zwischen den Sonnenlinien D und E ähnlich dem Fuchsin und Parafuchsin, nur liegt er etwas näher an D als bei diesen Farbstoffen.

Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure wird die rothe Lösung entfärbt und enthält nun das salzsaure Salz der Leukobase, welche durch Natronlauge abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt eine röthliche, krystallinische Masse bildet. Die Leukobase löst sich leicht in verdünnten Säuren; durch Oxydationsmittel wie Bleihyperoxyd wird die Lösung tiefroth.

Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Molekül Paratoluidin und 2 Molekülen Metachloranilin mit Arsensäure auf circa 190° wurde eine harzige, rothbraune Schmelze erhalten, aus welcher durch Behandeln mit Wasserdampf der grösste Theil des Metachloranilins unverändert zurückgewonnen wurde; die hinterbleibende Lösung besaß eine braunrothe Farbe. Beim Aussalzen schieden sich braune Flocken aus, deren Lösung in Wasser auf Zusatz von Natron eine gelbliche Base abschied, welche sich in Alkohol zu einer rothgelben, stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löste.

Es war also, trotzdem die Parastellung im Chloranilin nur durch Wasserstoff besetzt war, keine Rosanilinbildung eingetreten. Die erhaltene Base ist dem Anscheine nach ein Chrysanilin resp. Chryso-

toluidin, welches durch die Einwirkung der Arsensäure auf Paratoluidin entstanden war. Die geringe Menge des Productes und die Thatsache, dass durch Salpetersäure kein gut krystallisirtes Product erhalten war, veranlasste uns vorerst von weiteren Untersuchungen abzustehen.

Bei der Oxydation von 2 Molekülen Parachloranilin und 1 Molekül Paratoluidin durch Arsensäure wurde ebenfalls kein Rosanilinfarbstoff erhalten. Die Schmelze war, wie ihre wässrige Lösung, braun, und beim Behandeln mit Wasserdampf ging viel Parachloranilin unverändert über, und aus dem Rückstande wurde ganz analog wie bei Metachloranilin eine dem Chrysanilin höchst ähnliche Substanz in geringer Menge erhalten. Dass die Bildung derselben wohl allein der Wirkung der Arsensäure auf das Paratoluidin zuzuschreiben ist, er giebt sich daraus, dass Paratoluidin für sich in gleicher Weise mit Arsensäure verschmolzen einen ganz gleich erscheinenden chrysanilinartigen Körper erzeugt.

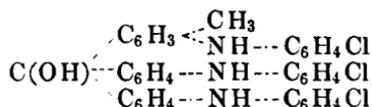
Einführung von Chlor in das Molekül des Anilinblaus.

Ein gechlortes Anilinblau liesse sich durch Phenyliren von gechlortem Rosanilin oder Kochen von Rosanilin mit gechlortem Anilin oder endlich durch Chlorirung des Anilinblaus selbst oder seiner Leukobase erhalten. Die beiden letzten Methoden, wenn sie realisirbar sind, würden ein Product von unbekannter Constitution liefern, während die Stellung der Chloratome bei den erst erwähnten Methoden im voraus bekannt sein wird. Wir zogen es zunächst vor, Rosanilin mit gechlortem Anilin zu behandeln.

10 g Rosanilin (aus Diamantfuchsin des Handels abgeschieden), 100 g Orthochloranilin und 1.2 g Benzoëssäure wurden mehrere Stunden auf den Siedepunkt des Chloranilins erhitzt, solange noch Ammoniak entwich und bis eine Probe des Products in alkoholischer Lösung keine Farbenänderung (Verminderung der röthlichen Nuance) mehr zeigte. Beim Behandeln des Products mit Salzsäure fällt der Farbstoff als feiner, blauer Schlamm aus, der durch Filtration und Auswaschen vom salzsauren Chloranilin getrennt wurde. Um den bei der Blaubildung stets auftretenden, violetten Farbstoff zu entfernen, lösten wir den Niederschlag in Alkohol und fällten abermals mit Salzsäure. Das so erhaltene chlorirte Blau bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösliches, dunkelblaues Pulver. Die alkoholische Lösung hinterlässt den Farbstoff beim Eindampfen als kupferglänzende Masse.

Durch Einleiten von Ammoniakgas in die blaue, alkoholische Lösung färbt sich diese braunroth und scheidet beim Eingiessen in Wasser die Farbbase als rothe, flockige Masse aus, welche sich an

der Luft rasch bläut. Nach dem Auswaschen wurde die Base bei 100° getrocknet und zur Chlorbestimmung verwendet. Gefunden wurden 15.10 pCt. Chlor, während ein Trichlortriphenylrosanilin,



16.37 pCt. Chlor verlangt. Es war also in der That dieser Körper entstanden, wenn auch der etwas geringe Chorgehalt zeigt, dass eine vollständig chemisch reine Verbindung nicht erhalten worden war, was bei der Unmöglichkeit der Reinigung durch Krystallisation sehr begreiflich erscheint.

Die Farbbase ist unlöslich in Wasser, in Alkohol mit dunkelrother, in Aether und Benzol mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei der Reduction des Farbstoffs mit Zinkstaub in angesäuerter, alkoholischer Lösung wird diese farblos und enthält nun das Salz der Leukobase, welches durch Wasser als weisser Niederschlag gefällt wird, der sich an der Luft äusserst schnell bläut. Der Farbstoff färbt Seide blauviolett, etwa dem Methylviolett 3 B entsprechend.

Metachloranilin, mit Rosanilin bei Gegenwart von etwas Benzoësäure gekocht, ergab bei ganz gleichem Verfahren wie bei Orthochloranilin ein Trichlortriphenylrosanilin, in welchem die Chloratome in Metastellung zum Stickstoff stehen. Die Bestimmung des Chlors in der Farbbase ergab 16.37 pCt., was der Theorie (16.37 pCt.) zufällig vollständig entspricht. Die Eigenschaften der Farb- und Leukobase gleichen ganz denjenigen der erwähnten Orthoverbindung. Dagegen ist die der Seide ertheilte Farbe ein stärker blaues Violett, etwa 6 B entsprechend. Bei der Sulfurirung des Farbstoffs mit rauchender Schwefelsäure entstand ein wasserlöslicher Farbstoff, dessen Lösung Seide reiner blau färbt.

Parachloranilin, mit Rosanilin und Benzoësäure längere Zeit wie bei den vorigen Versuchen gekocht, gab ein Trichlortriphenylrosanilin, in welchem die Chloratome zum Stickstoff sich in der Parastellung befinden. Die Chlorbestimmung der Farbbase ergab 15.52 pCt. (berechnet 16.37 pCt.). Der auf Seide erzeugte Farbton ist blauviolett und steht in der Nüance zwischen demjenigen der Ortho- und Metaverbindung.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen Chlor, an verschiedenen Stellen in das Molekül des Malachitgrünes eingeführt, auf die Nüance des Farbstoffes ausübt, haben wir chlorirte Derivate des Dimethylanilins dargestellt und beabsichtigen, die daraus erhaltbaren Malachitgrüne zu gewinnen.