

## Die aromatischen Säuren als farbstoffbildende Substanzen.

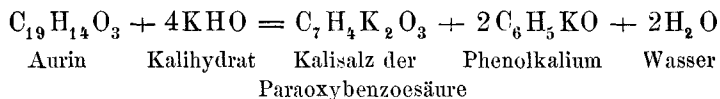
Von Carl Zulkowsky.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Gräbe und Caro haben die interessante Beobachtung gemacht, dass Aurin durch Einwirkung des Wassers bei 220 bis 250° C. in Dioxybenzophenon und Phenol zerfällt. Sie versuchten diese Reaction umzukehren und aus obigen Verbindungen Aurin herzustellen, was jedoch nicht direct gelang.<sup>1</sup>

Ich habe ferner Aurin durch Schmelzen mit Ätzkali in Phenol und Paraoxybenzoesäure gespalten;<sup>2</sup> ein Vorgang, welcher in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:



Durch Umkehrung dieser Reaction war es mir ebenfalls nicht möglich, zum Aurin zu gelangen.

Wenn man Paraoxybenzoesäure oder Salicylsäure mit Phenol und Schwefelsäure vermischt und auf circa 140° C. erhitzt, so färbt sich die Schmelze allerdings goldgelb, aber sie bleibt selbst nach sechsständiger Erhitzung dünnflüssig; ein Zeichen, dass die Reaction sehr träge verläuft. Man ist ausser Stande, irgend welche greifbare Mengen dieses Farbstoffes zu erhalten und muss sich damit begnügen, dass die Schmelze mit Ätzkali die Farbenreaction des Aurins zeigt.

Anders gestaltet sich die Sache, sobald man anstatt gewöhnlichem Phenol mehratomige Phenole verwendet. In diesem Falle

<sup>1</sup> Berliner Berichte 1878, 1348.

<sup>2</sup> Berliner Berichte 1877, 463.

greifen nicht nur obgenannte Oxysäuren, sondern sehr wahrscheinlich alle aromatischen Säuren energisch ein, sobald die Reaction durch ein wasserentziehendes Mittel, wie z. B. Schwefelsäure, Zinkchlorid und Zinnchlorid, unterstützt wird.

Zur Darstellung farbiger Condensationsproducte hat man bisher aromatische Aldehyde (Bittermandelöl), aromatische Chloride (Benzotrichlorid) und das Phtalsäureanhydrid verwendet.

Meines Wissens kam bisher nur eine einzige aromatische Säure, nämlich die Phtalsäure, speciell zur Darstellung des Galleïns, in Verwendung, aber auch da wurde das Anhydrid derselben vorgezogen.

Die Fähigkeit der aromatischen Säuren mit mehratomigen Phenolen Condensationsproducte zu bilden, scheint nach Allem bisher nicht beobachtet worden zu sein und sie dürfte die Chemie der künstlichen Farbstoffe nicht unwesentlich bereichern.

Ich habe mich bisher darauf beschränkt, nur die Reactionsfähigkeit der Benzoesäure und der Salicylsäure auf Resorcin, Orcin und Pyrogallussäure zu prüfen. Die reichlichen Farbstoffausbeuten lassen auf einen ziemlich glatten Verlauf des Processes schliessen und es ist mehr als wahrscheinlich, dass sich ebenso die anderen aromatischen Säuren oder wenigstens deren nächststehende Verwandte verhalten werden.

Die Reactionsproducte habe ich vorläufig nicht näher untersucht und ich kann daher noch nicht sagen, ob denselben die der Theorie entsprechende Zusammensetzung zukömmt. Ihre Eigenschaften stimmen mehr oder weniger mit den Phtaleïnen überein.

Die Ergebnisse meiner Erstlingsversuche theile ich in Nachfolgendem mit und behalte mir die weitere Erforschung dieses ziemlich umfangreichen Gebietes vor.

### **Benzoessäure und Resorcin.**

Die Bereitung des Farbstoffes aus diesen Materialien geschieht auf folgende Weise:

In einen Kolben wird das Gemisch von 1 Molekül Benzoesäure und 2 Molekülen Resorcin gebracht und so viel granulirtes wasserfreies Zinkchlorid hinzugesetzt, als das Resorcin wiegt. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Korkstöpsel geschlossen,

durch dessen Canal ein Stück Glasrohr hindurchgeht, um etwaigen Gasen und Dämpfen freien Abzug zu gestatten. Man stellt denselben in ein Paraffinbad und erhitzt den Inhalt auf 170—180° C. Die Reaction tritt gleich nach dem Schmelzen der Mischung ein, welche sich anfänglich gelb, später tiefroth färbt. So lange noch Stückchen des Zinkchlorides zu bemerken sind, ist der Kolben manchmal umzuschwenken. Sollte sich in den höheren Lagen des Kolbens etwas Sublimat ansetzen, so muss dasselbe durch tieferes Einsenken des Kolbens abgeschmolzen oder mittelst eines Glasstabes hineingestossen werden.

Nach 6—8 Stunden lässt man abkühlen, füllt den Kolben mit kochendem Wasser an und erweicht die Schmelze vollends auf dem Wasserbade. Man kühlt den Inhalt durch Einstellen in kaltes Wasser ab und giesst die gelbe, zinkhaltige Lauge von dem Rückstande ab. Dieses Auslaugen wird noch 4—5 Mal wiederholt; schliesslich bleibt ein kantharidenglänzender Rückstand übrig, welcher bei völliger Abkühlung fest ist.

Um den Farbstoff krystallisirt zu erhalten, übergiesst man denselben mit möglichst wenig 50percentigem Weingeist, worin er ungemein leicht löslich ist, und erhitzt zum Kochen, bis sich der Rückstand völlig aufgelöst hat.

Aus der tiefbraunen Lösung scheiden sich gleich beim Abkühlen Krystalle aus, welche man durch längere Zeit im Kolben vermehren lässt. Schliesslich werden dieselben abfiltrirt, deren Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit etwas 50percentigem Weingeist gewaschen.

Die so erhaltenen und getrockneten Krystalle lösen sich in Weingeist weit schwieriger auf, als das Rohproduct. Deren Lösung ist goldgelb und zeigt eine hellgrüne Fluorescenz, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Kali viel stärker hervortritt.

Der Theorie nach sollte dieser Farbstoff mit Doebner's Resorcinbenzeïn identisch sein, welches aus Resorcin und Benzotrichlorid erhalten wurde.<sup>1</sup>

Ich habe auch eine andere Darstellungsmethode dieses Körpers versucht, welche auf der Anwendung der Schwefelsäure

---

<sup>1</sup> Berliner Berichte 1880, 610.

als wasserentziehendes Mittel beruht und welche sehr zufriedenstellende Ergebnisse lieferte.

Hiefür werden dieselben Gewichtsmengen der Rohstoffe und so viel Schwefelsäure angewendet, als man Resorcin genommen. Man erhitzt diese Mischung auf 130—135° C. circa drei Stunden lang, nach welcher Zeit der Process schon beendet ist. Eine Entwicklung von Schwefeldioxyd konnte während der Reactionsperiode nicht wahrgenommen werden. Nach dem Erkalten der Schmelze wird diese mit Wasser in vorhin beschriebener Weise ausgelaugt. Der Rückstand stellt eine kantharidenglänzende, mehr oder weniger feste Masse dar.

Um die chemisch gebundene Schwefelsäure und sonstige Verunreinigungen zu entfernen, wird das Rohproduct in einer Porzellanschale mit verdünnter Natronlauge in solcher Menge ausgekocht, dass noch ein kleiner Rückstand übrigbleibt, in dem sich die letzteren angesammelt befinden. Aus der alkalischen Lauge wird der Farbstoff mit Essigsäure herausgefällt und auf diese Weise von der Schwefelsäure getrennt. Der erhaltene braune Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Löst man denselben in kochendem 60procentigen Weingeist auf, so krystallisirt aus der Lösung der Farbstoff ohne Schwierigkeit heraus.

### Benzoessäure und Orcin.

Wenn man 1 Molekül Benzoessäure, 2 Moleküle entwässertes Orcin und eine dem letzteren gleiche Gewichtsmenge von Schwefelsäure auf 130—135° C. erhitzt, so färbt sich die Mischung sofort gelbroth und die Reaction ist in circa vier Stunden beendet.

Behandelt man die Schmelze wie die frühere mit heissem Wasser, so erhält man das gereinigte Reactionsproduct als stahlgrüne, metallglänzende, spröde Masse, deren Pulver lebhaft roth ist.

Behufs seiner Reinigung wird dasselbe wie das Resorcinproduct mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge verdünnter Natronlauge ausgekocht und der Farbstoff aus seiner alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällt.

Man erhält denselben als einen goldgelben Niederschlag, dessen weingeistige Lösung eine schöne goldgelbe Farbe und eine schwache dunkelgrüne Fluorescenz besitzt. Wird dieselbe mit Ammoniak versetzt, so tritt die Fluorescenz stärker hervor.

Aus weingeistiger Lösung war es nicht möglich, diesen Körper krystallisirt zu erhalten, dagegen gelingt dies leicht bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

### **Benzoessäure und Pyrogallussäure.**

Wenn man 1 Molekül Benzoessäure, 2 Moleküle Pyrogallussäure und eine der letzteren gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 120—130° C. erhitzt, so färbt sich die Mischung sofort gelb, später braun und wird schliesslich selbst in dünnen Schichten ganz undurchsichtig. Die Reaction dürfte schon in 2½ Stunden beendet sein.

Wird diese Schmelze in heisses Wasser gegossen, so scheiden sich lichtrothe Flocken, aber keine harzigen, metallglänzenden Massen ab; höchstens bemerkt man an der Oberfläche eine dünne, farbenspielende Haut.

Der gebildete Farbstoff ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten sehr leicht und, wie es scheint, auch ziemlich vollständig heraus.

Wenn man also obige Flüssigkeit aufkocht und rasch durch ein Faltenfilter filtrirt, so scheiden sich aus der braunrothen, wie eine Blauholzbrühe aussehenden Flüssigkeit Krystalle von ziemlicher Grösse ab, welche abfiltrirt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen werden.

Behufs weiterer Reinigung wird die feuchte Krystallmasse in kochendem Wasser aufgelöst, die heisse Flüssigkeit rasch filtrirt, wo sich neuerdings der Farbstoff in schönen Krystallen abscheidet. Wenn man letztere abfiltrirt, wäscht und womöglich im Vacuum trocknet, so zeigen sie eine eigenthümliche braunrothe Farbe. Betrachtet man dieselben unter dem Mikroskope, so gewahrt man, dass sie eigentlich ungefärbt sind, jedoch stellenweise mit einem gefärbten Überzug behaftet sind, der wahrscheinlich ein Oxydationsproduct ist. Ich vermute, dass dieser Körper nahezu farblos erhalten werden könnte, wenn man dessen Lösung etwas schweflige Säure zusetzen würde.

Die weingeistige Lösung des krystallisirten Farbstoffes besitzt eine braunrothe Farbe, wird mit Ammoniak prachtvoll violett, dagegen bewirkt Ätzkali eine Missfarbe.

### **Benzoessäure-Anhydrid und Resorcin.**

Ich habe anstatt Benzoessäure auch deren Anhydrid in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, jedoch einstweilen nur ein Resorcinproduct unter Zuhilfenahme von Zinkchlorid dargestellt.

Die Reaction verläuft mindestens ebenso schön und wenn man die mit kochendem Wasser ausgelaugte Schmelze mit möglichst wenig 50procentigem Weingeist kocht, so lösen sich vornehmlich die Beimengungen mit tiefbrauner Farbe auf, während der reine Farbstoff in Krystallen zurückbleibt.

### **Salicylsäure und Resorcin.**

Wenn man anstatt Benzoessäure Salicylsäure, als wasserentziehendes Mittel Zinkchlorid oder Schwefelsäure anwendet und die Temperatur auf 130—140° C. hält, so färbt sich die Schmelze sehr bald intensiv roth.

Wenn diese Temperaturgrenze überschritten wird, so entwickelt sich Kohlensäure, welche man durch Barytwasser nachweisen kann.

Bei Anwendung von Zinkchlorid ist der Process in sechs bis acht Stunden und bei Anwendung von Schwefelsäure in vier bis fünf Stunden vollendet. Die Behandlung der Schmelze geschieht so wie bei Benzoessäure.

Der Farbstoff läßt sich leicht rein erhalten, indem man die ausgelaugte Schmelze oder eventuell das aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällte Hydrat, in möglichst wenig 50procentigem, kochenden Weingeist auflöst.

Aus der tiefbraunen Lösung scheidet sich derselbe allmählig in Krystallen ab, welche abfiltrirt und mit 50procentigem Weingeist gewaschen werden.

Die so erhaltenen und getrockneten Krystalle haben eine dunkelrothbraune Farbe; die weingeistige Lösung derselben ist rothgelb und zeigt eine grüne Fluorescenz, welche durch Zusatz

von Ammoniak ungemein intensiv hervortritt. Ich kenne keine Substanz, deren Lösung so stark fluoresciren würde.

Der Theorie nach sollte diese Verbindung das Oxyderivat des Resorcinbenzeins sein.

Die Salicylsäure liefert eine geringere Ausbeute als die Benzoesäure und ihr Anhydrid; auch ist die Menge der verunreinigenden Stoffe grösser, woraus gefolgert werden muss, dass dieselbe weniger reactionsfähig ist.

Mit Paraoxybenzoesäure und mehratomigen Phenolen habe ich bisher keine Versuche angestellt, obwohl ich glaube, dass sich diese Säure als Paraverbindung reactionsfähiger erweisen dürfte. Phenol wird von derselben in der That stärker angegriffen als von der Salicylsäure.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.