

Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen.

Ein Beitrag zur Theorie der Valenz und der Beziehungen
zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung;

von

Kurt Gebhard.

Die wenigen Arbeiten¹⁾, welche bisher die Aufgabe behandeln, für die Lichtempfindlichkeit der organischen Farbstoffe Gesetze zu finden, die sich auf konstitutioneller Grundlage aufbauen, haben wohl schon zu dem Ergebnis geführt, hier und da einen Zusammenhang zwischen der Lichtechtheit eines Farbstoffes und dem Einfluß der Substituenten festzustellen. So hat man bereits erkannt, daß ein Farbstoff im allgemeinen umso lichtempfindlicher wird, je mehr ihn seine Konstitution zur Oxydation befähigt, daß also vornehmlich die OH- und NH₂-Gruppen die Lichtechtheit herabsetzen, während die Sulf-oxyl- und Carboxylgruppen sie günstig beeinflussen; immerhin bleibt aber nicht zu verkennen, daß solchen Regeln — in deren Aufstellung übrigens die einzelnen Forscher ziemlich übereinstimmen — noch ebenso viele Ausnahmen gegenüberstehen. Man gewinnt nun einen tieferen Einblick in die Verhältnisse, welche die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit eines Farbstoffes von seiner Konstitution bestimmen, wenn man die Stellung der Substituenten untereinander und zum Chromophor in Betracht zieht. Erwiesen sich aber auch im Verlauf der diesbezüglichen Untersuchungen bestimmte Stellungsverhältnisse als sehr günstig für die Lichtechtheit der Farbstoffe, so konnte man, da die eigentliche Ursache dieser guten Wirkung noch nicht erkannt war, doch noch keine allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Dies gelang jedoch, als die letzte Ursache der Farbstoffnatur und Stabilität einer Verbindung: die chemische Natur

¹⁾ Brownlie, J. Soc. Dyers u. Col. 288 (1902). — Gebhard, Z. f. angew. Chem. 22, 433, 1890 (1909). — Watson, Proc. Chem. Soc. 25, 363, 290 (1909).

der Substituenten einerseits, die Stärke, Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen andererseits zur Grundlage der weiteren Forschung gewählt wurde.

Diese Faktoren sind für vorliegende Untersuchung in mehrfacher Hinsicht von grundlegender Bedeutung. — Einerseits kommt nämlich der Eindruck „Farbe“ infolge von selektiver Absorption bestimmter Komplexe und Bindungsverhältnisse in der betreffenden Verbindung zustande, andererseits werden gerade diese Gruppen durch die infolge der Lichtabsorption zugeführte Energie reaktionsfähiger. Diese, unter dem Einfluß des Lichtes je nach der Konstitution größere oder geringere Steigerung der Reaktionsfähigkeit gibt uns aber den Maßstab für die Lichtechtheit der Farbstoffe, denn sie befähigt die Farbstoffe, sich entsprechend leichter oder schwerer mit anderen Körpern zu verbinden, und auf dieser Verbindung mit anderen Körpern — im täglichen Leben handelt es sich in erster Linie um den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft — beruht gerade die Veränderung der Farbstoffe im Licht. In Abwesenheit von Körpern, welche mit den durch die Lichtwirkung ionisierten Valenzen in Reaktion zu treten vermögen, sind nämlich die Farbstoffe selbst bei anhaltender kräftiger Belichtung vollkommen haltbar.

Über die Art der Bindungsverhältnisse in den Farbstoffen und das Wesen der labilen Valenzen hieß es daher vor allem Klarheit zu gewinnen. Wir besitzen in dieser Richtung grundlegende Arbeiten von v. Baeyer, Gomberg, Kauffmann, Kehrmann, Michael, Thiele, Vorländer, Willstätter und anderen, aber keine der von diesen Forschern entwickelten Theorien hat sich bekanntlich bis jetzt als ausreichend erwiesen; ebensowenig vermochten sie das Verhalten der Farbstoffe im Licht hinreichend zu erklären. Es erwies sich nun, wie wir im folgenden sehen werden, als günstig, diesen Fragen an Hand der photochemischen Reaktionen näher zu treten, denn das genauere Studium des Verhaltens der Farbstoffe im Licht ließ nicht nur den inneren Zusammenhang zwischen den Anschauungen der verschiedenen Forscher immer klarer hervortreten, wodurch eine feste Grundlage geschaffen wurde, sondern erweiterte gleichzeitig unsere Erkenntnis von dem Wesen der Valenzen organischer Verbindungen. Ist dies schon aus den

oben, hinsichtlich der Farbstoffe angeführten Gründe verständlich, so kommt außerdem hinzu, daß gerade die Lichtenergie sich als sehr geeignet erwiesen hat, die schwierigsten Reaktionen in der organischen Chemie mit Leichtigkeit zustande zu bringen.¹⁾ Es muß also wohl eine bestimmte Harmonie zwischen dem Wesen der Lichtenergie und dem Wesen der Valenzen in organischen Verbindungen bestehen, derzufolge das Licht berufen zu sein scheint, für die organische Chemie dieselbe große Bedeutung zu gewinnen, wie sie die Elektrizität in der anorganischen Chemie erlangt hat. Daß die mit Hilfe des Lichtes gewonnene Erkenntnis über das Wesen der Bindungsverhältnisse und Valenzen eine Zusammenfassung und Erweiterung der Anschauungen der genannten Forscher darstellt, ist auch natürlich, ja sogar Bedingung; gelangten doch diese Forscher durch ganz bestimmtes Verhalten einzelner Körper zu ihrer Auffassung.

1. Über das Wesen und die Reaktionsfähigkeit der Valenzen.

Haben sich zwei einwertige Atome oder Radikale mit ihrer ganzen, ihnen zur Verfügung stehenden Valenzkraft gegenseitig abgesättigt, so kann man mit Fug und Recht sagen, die beiden Atome sind durch eine Valenz verbunden und diese Tatsache durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

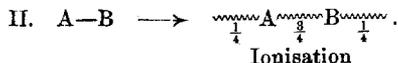
I. A—B.

Wirken nun energetische Einflüsse (Licht, Wärme, Elektrizität, Druck usw.) dieser Bindung entgegen, so kommen zwei Möglichkeiten als Reaktionsergebnis in Betracht: entweder die Bindung wird gelockert, oder aber sie wird ganz aufgehoben. Entspricht im ersten Falle die gelockerte Bindung z. B. der Kraft von $\frac{3}{4}$ Valenzen (Partialvalenz²⁾, so bleibt an

¹⁾ Über das Licht als Energiequelle habe ich kürzlich eingehend in der Chem. Ztg. 1911, S. 273 berichtet. Vgl. auch die Arbeiten von Klinger u. Ciamician (genaue Literaturangabe in Eder, Photochemie) und die neueren Untersuchungen von W. Schlenk u. A. Herzenstein, Ber. 43, 3544 (1910).

²⁾ Als „Partialvalenz“ soll der Teil einer ganzen Valenz bezeichnet werden, welcher zwischen zwei Atomen in Tätigkeit ist, im Gegensatz zur „ionisierten Valenz“, welche, glühgültig wie stark, an einem Atom frei auftritt. Sobald es in Zukunft gelingt, die Valenzstärke

jedem Atom noch $\frac{1}{4}$ Valenz unverbraucht, die als ionisierte Valenz in Erscheinung tritt:



Wird die Bindung ganz aufgehoben, so tritt Dissoziation ein:



Formel I und III entsprechen Grenzzuständen. Die ganze Mannigfaltigkeit chemischer Reaktionen und Verbindungen ist nämlich nur dem Grade nach verschieden, tatsächlich liegt dieselbe Kraft zugrunde, die von Fall zu Fall mit verschiedener Stärke und auf verschiedene Art und Weise in Reaktion tritt. Während der durch Gleichung III zum Ausdruck gebrachte Zerfall in Ionen bereits weitgehend erforscht ist¹⁾, wissen wir über die nur an ihrer Reaktionsfähigkeit erkannten und für die organische Chemie so äußerst wichtigen Partialvalenz noch so gut wie nichts. Wenn auch die Teilbarkeit der Valenz an und für sich wohl heute allgemein angenommen wird, so begeht man doch zumeist mit ihrer Anwendung den verhängnisvollen Irrtum, die an ihrer Wirkung erkannte Partialvalenz als ein „Mehr“ der dem betreffenden Atom typischen Valenzkraft aufzufassen; hält man dagegen an den sicher erkannten Wertigkeitsstufen bestimmter Elemente, wie Wasserstoff, Kohlenstoff usw.²⁾ fest und bringt die Partialvalenz rechnerisch in Abzug, so ergibt sich ein ganz anderes Bild.³⁾

Entstehen kann Partial-, bzw. ionisierte Valenz nur auf Kosten der bereits vorhandenen Valenzkräfte; daher wird sie am leichtesten dort in Erscheinung treten, wo, wie bei Doppel-

zahlenmäßig auszudrücken, wird der Unterschied zwischen Valenz und Partialvalenz natürlich hinfällig, worauf auch Werner u. Abegg verschiedentlich hingewiesen, und man hat nur noch zwischen Valenz und ionisierter Valenz zu unterscheiden.

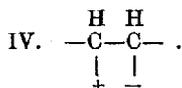
¹⁾ Die ionisierte Valenz, entsprechend Formel II, wird möglicherweise häufig als Leitfähigkeit in Rechnung gesetzt, wenn es sich um Lösungen handelt, die nach der heutigen Auffassung nur wenige dissoziierte Moleküle enthalten.

²⁾ Vorliegende Studie baut sich nur auf die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und Einwertigkeit des Wasserstoffs auf.

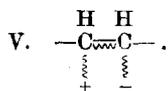
³⁾ Vgl. auch W. Borsche, Ann. Chem. 375, 154 (1910).

bindungen, labile Valenz, oder wie bei ungesättigten Atomkomplexen, latente Valenzkraft ihre Bildung begünstigt.

Ionisierte Valenz kann an der Doppelbindung entweder infolge der Konstitution der betreffenden Verbindung auftreten, worauf ich weiter unten genauer eingehe, oder durch energetische Einflüsse hervorgerufen werden. Die Wirkungsweise der letzteren möge uns ein Vergleich aus der Elektrizitätslehre veranschaulichen. Denken wir uns die beiden Bindungen durch Drähte ersetzt, in welchen durch irgend eine Energieform (Elektrizität, Licht, Wärme, Druck, chemische Energie) ein Strom induziert wird, so werden die Drähte das Bestreben haben, sich senkrecht zueinander zu stellen:

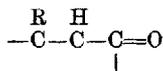


Aber ebenso wie bei einem Induktionsapparat die Gesamtmenge der erzeugten Elektrizität nur dann zur Wirkung gelangen kann, wenn der hierfür notwendige Ausgleich vorhanden ist, so muß auch hier erst ein additionsfähiger Körper in Reaktion treten, um eine höchst mögliche Absättigung der beiden Bindungskräfte zu erreichen. Anderenfalls wird nur ein Bruchteil der freien Valenzenergie als wirkende Kraft auftreten können, gleichwie im Analogiefall des Induktionsapparates an jedem seiner beiden Pole nur wenig freie Elektrizität vorhanden ist. Diesen zweiten Fall würde die folgende Formel veranschaulichen:

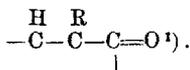


Hierbei wurden die „freien“ Valenzkräfte mit + und – bezeichnet, da meist, wenn im Molekül „freie“ oder besser gesagt ionisierte¹⁾ Valenz an einer Stelle vorhanden ist, die gleiche Menge entgegengesetzt polarer Valenz an einer anderen Stelle des Moleküls auftritt, wie dies ja auch Michael experimentell nachgewiesen hat. So gibt z. B. die Kombination $\overset{+}{\text{C}}=\bar{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$ mit einem Addenden $\overset{+}{\text{H}}\bar{\text{R}}$ das Additionsprodukt:

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 38, 569, 586, 1156 (1905).

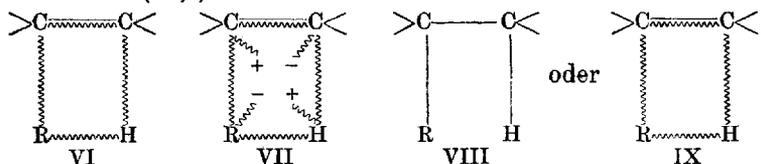


und nicht



Ersetzt man nun die Drähte durch den Weltäther, und denkt man sich den Strom durch die Wellenbewegung des Äthers fortgepflanzt, wie es bei der drahtlosen Telegraphie der Fall ist, so dürfte man den tatsächlichen Verhältnissen näher kommen, obwohl ich damit nicht ohne weiteres die Valenzkräfte mit Elektrizität zu identifizieren beabsichtige.

Mit Hilfe dieser Auffassung der an einer Doppelbindung auftretenden Valenzkräfte läßt sich leicht der langsame Verlauf der meisten organischen Reaktionen erklären. Wirken z. B. zwei ionisierte Valenzen enthaltende Körper aufeinander ein, so vermag sich eine Verbindung von folgender Konstitution zu bilden: (VI)²⁾



Sind die ionisierten Valenzen beider Körper durch diese Vereinigung abgesättigt, so können natürlich neue Teile ionisiert werden (VII), welche wiederum in Wechselwirkung zueinander zu treten vermögen, und so fort, bis die ionisierten Valenzen vollkommen abgesättigt sind (VIII oder IX).

Daß Salzbildung sowohl nach Formel VIII wie auch nach Formel IX erfolgen kann, hat Vorländer³⁾ gezeigt.⁴⁾ Dieser

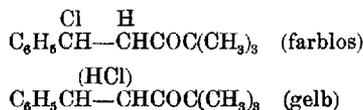
¹⁾ Vgl. auch Vorländer, Ann. Chem. 320, 68 (1902).

²⁾ Die primäre lockere Addition wird wohl heute allgemein angenommen.

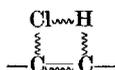
³⁾ Ber. 36, 1470 (1903); 36, 3528 (1903); 37, 1644 (1904). S. auch Vorländer, Ann. Chem. 345, 155 (1906).

⁴⁾ Vgl. auch Michael, Ann. Chem. 379, 278 (1911). . . . Aus den obigen Erwägungen und aus der Tatsache, daß die den Bromwasserstoff zusammensetzenden Komponenten H und Br nach ihrer Addition an das Propylen in der 1- und 4-Stellung zueinanderstehen, folgt, daß die ursprüngliche zwischen ihnen bestehende gebundene chemische Energie während der Addition nicht vollständig aufgehoben, sondern nur bis zu

Forscher erhielt z. B. bei der Addition von Salzsäure an Benzalpinakolin zwei Hydrochloride, ein gelbes und ein farbloses, denen er folgende Formeln zuschreibt:

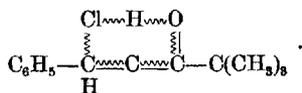


Dem gelben Körper könnte meiner vorstehenden Ausführung entsprechend die Formel



zukommen.

Ich halte dies jedoch nicht für wahrscheinlich, sondern ziehe entsprechend den bei Farbstoffen herrschenden Verhältnissen folgende Formulierung vor¹⁾ ²⁾:



Außer diesen Partialvalenzen, die infolge unverbraucher Valenzkräfte zwischen zwei Atomen entstehen, verdankt eine zweite Art von Partialvalenz ihren Ursprung dem Umstande, daß ein sogenanntes ungesättigtes Atom das Bestreben hat, von einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere überzugehen. Diesen Übergang hat man sich nicht sprungweise, sondern allmählich vor sich gehend zu denken, analog dem Entstehen von ionisierter Valenz aus der labilen Valenz der Doppelbindung, mit dem Unterschiede allerdings, daß sich in diesem Falle die labile Valenz innerhalb des Atoms befindet. Diese, im Atom sozusagen schlummernden Valenzkräfte mögen daher als „interatomare“ labile Valenzen bezeichnet werden.

dem Maße vermindert wird, wie es durch ihre Stellung im Molekül des Isopropylbromids bedingt ist, d. h. es tritt keine vollständige Trennung der beiden Elemente während des Additionsvorgangs ein.

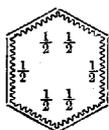
¹⁾ Wie ich weiter unten zeigen werde, sind diese Partialvalenzen für das Wesen der Farbstoffe von grundlegender Bedeutung.

²⁾ Ganz in Übereinstimmung mit dieser Auffassung der Salzbildung entstehen nach Pickard Additions- bzw. Komplexverbindungen umso leichter, je weniger die Salze dissoziiert sind.

Beispiele für ihre Wirkungsweise finden sich im folgenden Abschnitt, in dem die Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen im Benzol- bzw. Naphthalinkern besprochen wird.

2. Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen im Benzol- bzw. Naphthalinkern.

Über die Verteilung der Valenzkräfte im Benzol- bzw. Naphthalinkern gilt folgendes: Im nicht substituierten Benzolkern sind die Valenzen gleichmäßig verteilt, d. h. jedes Kohlenstoffatom ist mit dem benachbarten mit $1\frac{1}{2}$ Valenzen verbunden:



Aus dieser Formulierung ist ersichtlich, daß Benzol — wie es ja auch bekannt ist — keine Doppelbindungen enthält, welche denen in der Fettreihe entsprechen. Eine Änderung in dieser Verteilung der Valenzen wird erst durch den Eintritt

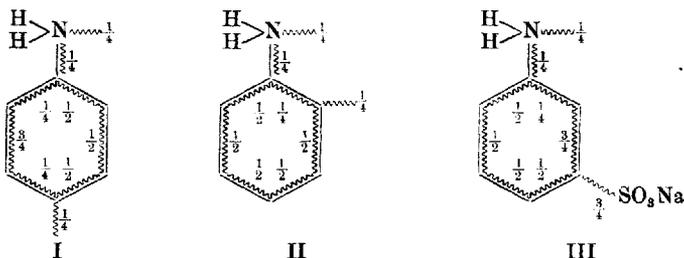
von Substituenten hervorgerufen. So entsteht bei der teilweisen Hydrierung des Benzols, wie aus beistehender Formel ersichtlich, eine Doppelbindung, welche der Kraft von zwei Valenzen entspricht und bekanntlich den Charakter der Doppelbindung in der Fettreihe besitzt (vgl. auch S. 574). Substituenten beeinflussen die Valenzverteilung des Benzolkernes ganz ihrer Haftfestigkeit entsprechend. Unter den Substituenten hat man die sogenannten¹⁾ festgebundenen (z. B. NH_2 , OH), welche mit mehr als einer Valenz an den Benzolkern gebunden sind, von den locker gebundenen (z. B. SO_3Na , COOH) zu unterscheiden, die mit weniger als einer Valenz an dem Benzolkern haften. Ferner zeigt ein Teil von ihnen, z. B. die Hydroxylgruppe, gesättigten, ein anderer Teil dagegen, z. B. die Amidogruppe, ungesättigten Charakter. Die Mehrbindung der ersteren Substituenten, z. B. der Hydroxylgruppe, kann nur auf Kosten der zwischen Sauerstoff und Wasserstoff vorhandenen Bindung erfolgen (vgl. S. 571²⁾).

¹⁾ Jeder Gruppe kommt eine bestimmte Affinität zu, mit der gebunden, sie am festesten an den Kern haftet. Dabei spielt die absolute Stärke der Affinität gar keine Rolle, weshalb im vorliegenden Fall der Ausdruck „sogenannte festgebundene Gruppen“ verwendet wurde.

²⁾ Vgl. auch Thiele, Ann. Chem. 306, 117 (1899).

Der Wasserstoff wird also in solchen Verbindungen locker gebunden sein und ionisierte Valenz aufweisen.

Handelt es sich dagegen um ungesättigte Substituenten, welche mit mehr als einer Bindung an dem Benzolkern haften, z. B. um die Amidogruppe, so muß bei dieser nach dem oben gesagten (S. 566) an dem Stickstoffatom selbst eine der Partialvalenz¹⁾ zwischen Kohlenstoff-Stickstoff entsprechende Menge ionisierter Valenz auftreten; außerdem wird im Benzolradikal durch diese stärkere Bindung der Amidogruppe das Gleichgewicht in der Verteilung der Valenzkräfte insofern gestört, als für das eine der beiden o-C-Atome eine halbe, für das andere eine viertel Valenz übrigbleibt; und setzt man nun diese Rechnung, der Formel gemäß, weiter fort, so ergibt sich, daß in p-Stellung (I) oder falls diese schon durch ein einwertiges Radikal besetzt ist, in o-Stellung zur Amidogruppe (II) eine viertel Valenz als ionisierte Valenz vorhanden sein muß, d. h. mit anderen Worten: die Amidogruppe dirigiert neu eintretende Substituenten nach der p- bzw. o-Stellung.



Die Mehrbindung der Amidogruppe an den Kern wechselt je nach der Konstitution der betreffenden Verbindung. So lieferte Biltz²⁾ den Nachweis, daß eine Verstärkung der Basizität des Stickstoffs eine Erhöhung seiner Affinität zum Kohlenstoff nach sich zieht, z. B. falls ein am Stickstoff haftendes Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt wird; ebenso hat im entgegengesetzten Fall eine Verminderung der

¹⁾ Der einfachen Rechnungsweise halber ist eine Teilung der Valenzen in Viertel angenommen. Dies darf nie außer acht gelassen werden, da man sonst zu falschen Resultaten gelangen kann. Die Stärke der Bindungsaffinität ist auch für ein und denselben Substituenten je nach den Verhältnissen eine variable Größe.

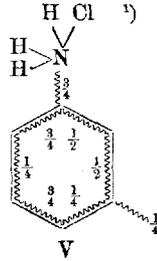
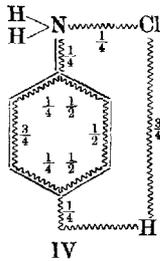
²⁾ Centr. Bl. 1910, II, S. 300.

Basizität der Amidogruppe eine Herabsetzung ihrer Affinität zum Kohlenstoff zur Folge. Das gleiche gilt für die Azidität des Kohlenstoffs; eine Verstärkung derselben durch azidifizierende Substituenten erhöht, eine Verminderung erniedrigt ihre Affinität zum Stickstoff.¹⁾ Weiterhin lehrt eine Betrachtung der Anilinformel, daß für die an einer Stelle des Moleküls auftretende ionisierte Valenz eine entsprechende Menge ionisierter Valenz an einer anderen Stelle des Moleküls auftreten muß (vgl. S. 566). Dieser Satz erfährt eine gewisse Einschränkung: ist die intermolekulare Bindung derart, daß die auftretende ionisierte Valenz abgesättigt werden kann, dann tritt letztere natürlich nicht in Erscheinung, wie aus Formel III zu ersichtlich ist.

Bei der Salzbildung des Anilins kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Einmal kann sich die Säure an die an der Amidogruppe und im Kern vorhandene ionisierte Valenz anlagern (IV). Diese Art der Salzbildung ist, wie wir weiter unten sehen werden, besonders für die Farbstoffe von Bedeutung. Zum andern wird, wenn keine Partialvalenz zwischen Stickstoff und Kern vorhanden ist, sowohl positive als auch negative ionisierte Valenz an der Amidogruppe auftreten und die Salzbildung nach Formel V erfolgen. In dieser Formel wurde die lockere Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gewählt, da einerseits salzsaures Anilin nach meta orientiert, andererseits aber Substituenten, welche nach meta orientieren, mit weniger als einer Bindung an dem Benzolkern haften (vgl. S. 573).²⁾

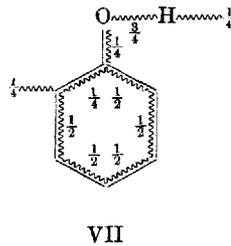
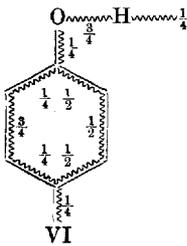
¹⁾ An Hand ihrer Studien über Additionsprodukte des symmetrischen Trinitrobenzols mit Arylaminen gelangten Sudborough u. Hoskings Beard zu ähnlichen Ergebnissen. Centr. Bl. 1910, S. 2077. — Die Untersuchungen von Kötzt [Z. f. angew. Chem. 24, 1122 (1911)] über die Festigkeit der Bindung des Kohlenstoffs im System $\text{>CHalogen—CSauerstoff}$ bieten ebenfalls wertvolles Material für die Stärke der Bindung einzelner Atome und Radikale.

²⁾ Vgl. auch Abegg, Z. f. anorgan. Chem. 39, 330 (1904). „Man kann nun feststellen, daß in Fällen, wo dasselbe Element in mehreren Elektrovalenzstufen auftreten kann, die Affinitäten der über die niedrigeren Stufen hinausgehenden Valenzen meist schwächer sind als die anderen. Hierfür spricht schon die Erfahrung, daß die Wärmetönungen pro Äquivalent für die niedrigeren Verbindungsstufen immer größer sind als die der höheren.“



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe. Ob ihre geringere Reaktionsfähigkeit damit zusammenhängt, daß sie weniger stark als die Amidogruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, oder ob das infolge der Mehrbindung z. T. ionisierte Wasserstoffatom weniger reaktionsfähig ist, soll an dieser Stelle nicht erörtert werden. Der Einfachheit halber habe ich auch hier mit einer viertel Valenz gerechnet.

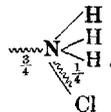
Phenol entspricht demnach Formel VI bzw. VII:



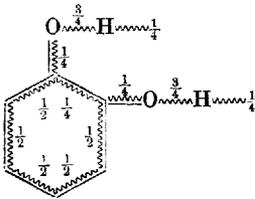
Die Mehrbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ist je nach der Konstitution der in Frage kommenden Phenole verschieden. Durch Methylierung wird sie stark geschwächt, durch Acetylierung und Benzoylierung aufgehoben oder überwogen.

Bei den zweiwertigen Phenolen hängt die Stärke, in welcher ionisierte Valenz auftritt, ganz von der Stellung der

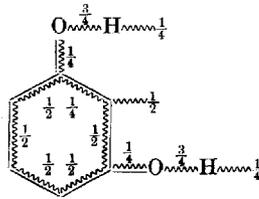
¹⁾ Da Chlor in organischen Verbindungen meist stärker als mit einer Valenz gebunden ist, so kann der Stickstoff im vorliegenden Fall doch fünfwertig sein und die lockere Bindung mit dem Kern auf der Mehrbindung des Chlors beruhen.



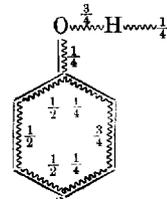
beiden Hydroxylgruppen ab, wie es die drei folgenden Formelbilder (VIII, IX, X) veranschaulichen:



VIII

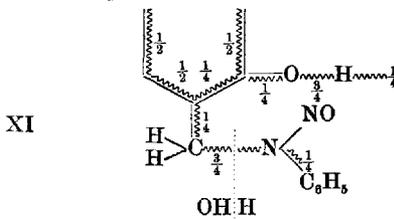


IX



X

Dementsprechend muß also im Resorcín (IX) doppelt soviel ionisierte Valenz als im Hydrochinon (X) und Brenzkatechin (VIII) vorhanden sein, und in der Tat haben kürzlich Schmidlin u. Lang¹⁾ experimentell festgestellt, daß sich bei der Kondensation von Aceton mit zweiwertigen Phenolen ein Molekül Resorcín mit zwei Molekülen Aceton verbindet, während Hydrochinon und Brenzkatechin nur mit je einem Molekül Aceton in Reaktion treten. Auch bei der Kupplung mit Diazoverbindungen kommt die größere Reaktionsfähigkeit von Resorcín zur Geltung (Grieß). Auf die zwischen der Hydroxylgruppe und dem Kern bestehende Mehrbindung ist auch die auflockernde Wirkung zurückzuführen, welche erstere in einigen Fällen auf die, zu ihr in o- oder p-Stellung stehenden Radikale indirekt ausübt; so läßt sich z. B. die bei der Verseifung der oxybenzoylierten Arylnitrosokörper eintretende Spaltung²⁾ durch Formel XI zwanglos erklären:



XI

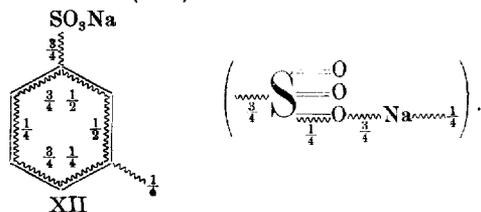
Während bei den mit mehr als einer Valenz an dem

¹⁾ Ber. 43, 2806 (1910).

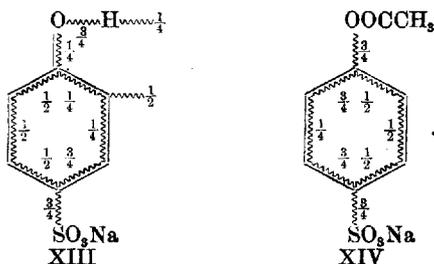
²⁾ Bamberger u. Müller, Ann Chem. 313, 102 (1900).

³⁾ Über die ungesättigte Natur einfacher Bindungen vgl. auch Finkelstein: Chem. Ztg. 1911 S. 1091.

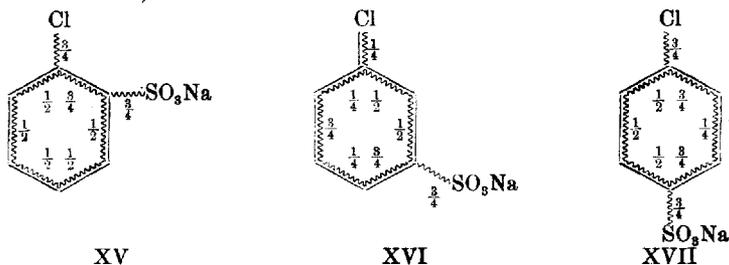
Kern haftenden Substituenten ionisierte Valenz in o- und p-Stellung auftritt, kommt bei den locker gebundenen Substituenten die ionisierte Valenz in meta-Stellung zur Geltung, wie z. B. die Formel (XII) für Benzolsulfonsäure zeigt:



Als Beispiel für den Einfluß, welchen Sulfoxyl- und Hydroxylgruppe gemeinsam ausüben, diene folgendes: Beim Kuppeln von p-Phenolsulfonsäure mit Diazoverbindungen erfolgt die Vereinigung beider Komponenten an der mit ionisierter Valenz behafteten Stelle im Molekül (XIII). Ist dagegen die Hydroxylgruppe acetyliert, so kann eine Kupplung nicht stattfinden, da in diesem Fall keine ionisierte Valenz mehr zur Verfügung steht (XIV):

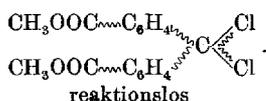
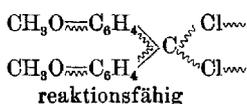


Ferner ist bekannt, daß die Sulfoxylgruppe auf Halogene auflockernd wirkt, sobald sie in o- und p-Stellung zu diesen steht; für die m-Stellung besteht dagegen dieser Einfluß nicht (XV—XVIII):



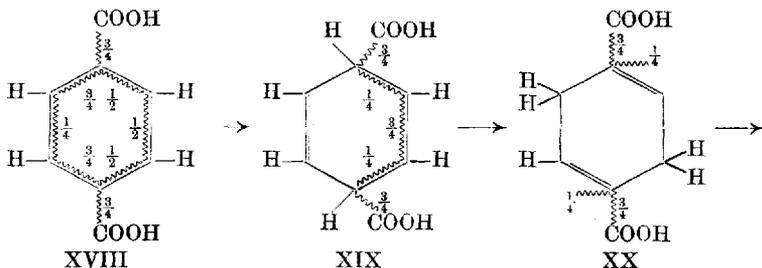
Daß auch die Carboxylgruppe infolge ihrer lockeren Bindung lockernd auf benachbarte Atome oder Gruppen wirkt, lehrt das Beispiel der o-Chlorbenzoesäure, welche seit einigen Jahren für die Indigosynthese Bedeutung gewonnen hat, da in ihr das Chlor sehr beweglich ist und daher leicht mit Glykokoll in Reaktion zu bringen ist. Die Valenzverteilung entspricht Formel XV.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben H. Staudinger und seine Mitarbeiter nachgewiesen, daß im Dimethoxydiphenyl-dichlormethan die Chloratome sehr reaktionsfähig sind, während sie im Diphenyl-dichlormethan-dicarbonsäureester reaktionslos sind. Bei Berücksichtigung der Bindungsstärken ist dies leicht verständlich:



Ganz allgemein ist Chlor beständig, wenn es an einem ungesättigten Kohlenstoff steht, wenn es also die Möglichkeit hat, mit mehr als einer Valenz gebunden zu sein.

Es mangelt an dieser Stelle leider an Raum, auf die Arbeiten von v. Baeyer über Hydrierung der Phthalsäuren einzugehen, bei denen der Einfluß der locker gebundenen Carboxylgruppen auf die Valenzverteilung im Benzolkern und die dadurch bedingte Art der Hydrierung und die Reaktionsfähigkeit des hydrierten Kerns gut sukzessive verfolgt werden kann. Nur folgendes Beispiel möge angeführt werden:



¹ Ber. 44, 1641 (1911).

einer Formel liegt ja nicht so sehr in ihrer Einfachheit, als in ihrem Vermögen, die Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten der betreffenden Verbindung erkennen zu lassen. Eine gute Benzolformel soll nach J. Lifschitz¹⁾ erklären: 1. Die Bildungsweisen der Benzolderivate und der verwandten cyclischen Verbindungen. 2. Die Aufspaltung der genannten Körper. 3. Die Verhältnisse bei der Reduktion der Benzol- und bei der Oxydation der Hydrobenzolderivate. Sie soll 4. die völlige Symmetrie des Kernes, 5. die Anhydridbildung bei Orthoderivaten und 6. die feineren Differenzen zwischen o- und p-Stellung einerseits und m-Stellung andererseits zum Ausdruck bringen. Endlich müssen 7. die Stellungsisomeren sich richtig aus ihr ergeben, 8. die eigenartigen Unterschiede der aromatischen Verbindungen gegenüber den aliphatischen plausibel werden, 9. die physikalischen Eigenschaften des Benzolkernes zum Ausdruck kommen und 10. eine sterische Darstellung keinen Schwierigkeiten begegnen. — Die im vorstehenden entwickelte Formulierung dürfte diesen Bedingungen gerecht werden.

Aus dem Verhalten der Farbstoffe im Licht waren noch folgende allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Valenzen abzuleiten:

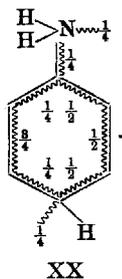
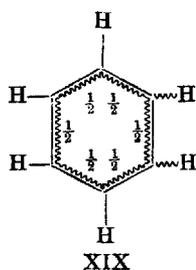
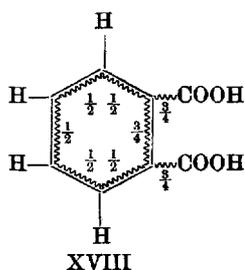
1. Die Menge ionisierter Valenz einer Verbindung strebt so lange einem Minimum zu, als ihre Konstitution oder äußere Einflüsse diesem Bestreben nicht hindernd entgegen-treten.¹⁾

2. Die Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich, wie dies auch schon Werner a. a. O. betont hat, nur durch ihren Energiegehalt voneinander.

3. Die Stabilität eines Körpers wächst mit der Stärke seiner inneren Bindung, d. h. den zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzol- bzw. Naphthalinkernes tätigen Valenzen. Eine vergleichende Zusammenstellung der typischen Substanzen, deren Valenzanordnung sich deutlich einem Grenzzustande (v. Baeyer, Kauffmann) nähert, zeigt dies am deutlichsten (XVIII—XX):

¹⁾ Z. angew. Chem. 1911, S. 1153.

²⁾ Vgl. auch Borsche, Ann. Chem. 375, 945 (1910).



4. Die Substituenten sind größtenteils mit mehr oder weniger als einer Valenz an den Benzolkern gebunden, analog der Ansicht von v. Baeyer und Kauffmann, nach welcher jeder chemischen Verbindung ein besonderer Zustand (die innere Bindung) im Benzolkern zukommt.

3. Ionisierend wirkende Kräfte.

Ionisierend können ungesättigte Radikale und Ionen wirken, indirekt, da für die an dem ungesättigten Radikal vorhandene ionisierte Valenz durch Änderung der Bindungsverhältnisse an einer anderen Stelle des Moleküls ionisierte Valenz auftreten muß (vgl. oben), so werden z. B. die einer Carbonylgruppe benachbarten Gruppen und Bindungen reaktionsfähiger, — direkt, durch Influenzwirkung¹⁾, wie sie uns aus der Elektrizitätslehre bekannt ist.

Ein schönes Beispiel einer solchen Influenzwirkung des Wasserstoffions verdanken wir v. Baeyer. Bei seinen Untersuchungen über Triphenylmethylchlorid²⁾ machte v. Baeyer die Beobachtung, daß dieser Körper sich in Phenol mit dunkelbrauner Farbe, im Guajakol dagegen farblos löst. Trägt man aber das gelbe Zinndoppelsalz des Triphenylmethylchlorids in Guajakol ein, so färbt es sich ebenso braun wie mit Phenol. Für das verschiedene Verhalten von Phenol und Guajakol gibt v. Baeyer folgende Erklärung: „Der dabei stattfindende Vorgang ist ein doppelter. Erstens geht das Triphenylmethylchlorid in den salzartigen gelb gefärbten Zustand über, in welchem es sich in den Doppelsalzen befindet, und zweitens

¹⁾ S. auch Abegg, Z. anorg. Chem. 20, 453 (1899); 39, 330 (1904).

²⁾ Ber. 42, 2629 (1909).

lagert es sich als solches an das Phenol an. Hierdurch wird nun auch der Benzolring des Phenols in Mitleidenschaft gezogen, wodurch die Farbe des Komplexes anders erscheint, als die des salzartigen Triphenylmethylchlorids, ähnlich wie dies bei den Chinhydronen der Fall ist, wo die Farbe je nach der Natur des Phenols eine verschiedene ist. Es spielt daher das Triphenylmethylchlorid in diesen Verbindungen eine ähnliche Rolle wie das Chinon in den Chinhydronen. So erklärt sich auch das Verhalten des Triphenylmethylchlorids gegen Guajacol. In diesem löst sich das Triphenylmethylchlorid farblos, trägt man aber das gelbe Zinndoppelsalz desselben in Guajacol ein, so färbt es sich eben so braun wie mit Phenol: „Das Guajacol, welches wie viele o-Verbindungen träger reagiert als das Phenol, vermag das Chlorid nicht in die gefärbte aktive Form zu verwandeln. Ist das Chlorid aber schon durch das Zinnchlorid aktiviert, so verbindet es sich mit Guajacol ebenso wie mit dem Phenol.“ Die von v. Baeyer nicht gegebene Erklärung, warum das Triphenylmethylchlorid bei der Lösung in Phenol in den gelb gefärbten salzartigen Zustand übergeht, ergibt sich an Hand meiner Formulierung aus folgender Betrachtung: Im Phenol ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ionisiert; es wird daher eine Influenzwirkung auf das mit dem Carbinolkohlenstoff verbundene Chloratom ausüben, wodurch dieses seinerseits ionisiert wird; was, wie v. Baeyer gezeigt, hat mit dem Auftreten von Farbe verbunden ist. Das Guajacol besitzt dagegen bedeutend weniger sauren Charakter als Phenol; der Wasserstoff vermag daher eine ionisierende Wirkung auf das Chloratom nicht auszuüben. Ist letzteres jedoch durch Zinnchlorid bereits ionisiert, so kann das Chloratom nun seinerseits den Wasserstoff ionisieren und mit ihm in Reaktion treten.

Weiterhin sei auf die stark ionisierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure hingewiesen; ein besonderes Interesse bietet in bezug auf vorliegende Untersuchung ihre Fähigkeit, die Valenzen in Farbstoffen zu ionisieren und locker abzusättigen. Hierbei entstehen nämlich für jeden Farbstoff charakteristisch gefärbte Additionsprodukte, welche bei ähnlich konstituierten Farbstoffen im allgemeinen umso bläustichiger sind, je lichtempfindlicher der betreffende Farbstoff ist.

Ferner können sämtliche Energiearten (Wärme, Elektrizität, Licht, Magnetismus usw.) ionisierend wirken.¹⁾ Für uns kommt an dieser Stelle nur der Einfluß des Lichtes in Betracht.

Über die Wirkung des Lichtes gilt nun folgendes: Das Licht zeigt ganz allgemein die Tendenz, labile Bindungen zu ionisieren und abzusättigen.

Die primäre Wirkung des Lichtes, die Ionisation, tritt, wie die genauer studierten photochemischen Vorgänge zeigen, sehr schnell ein²⁾, während das Absättigen bzw. die Reaktion mit anderen Körpern relativ langsam erfolgt. Die durch das Licht hervorgerufene Ionisation bleibt in vielen Fällen auch im Dunkeln noch einige Zeit bestehen (photochemische Nachwirkung³⁾, so daß bei nur kurz belichteten Reaktionsgemischen die Reaktion im Dunkeln ohne weitere Energiezufuhr in gleicher Weise verlaufen kann, als ob während des ganzen Reaktionsverlaufes das Licht eingewirkt hätte.⁴⁾ Ebenso genügt es in einzelnen Fällen, nur die eine der in Reaktion zu bringenden Komponenten zu belichten und sie im Dunkeln mit der anderen zu mischen, um das gleiche Resultat zu erhalten, wie bei der gemeinschaftlichen Belichtung.⁵⁾ Auch das Aus-

¹⁾ Bei einer Verbindung können natürlich je nach der Natur der Energieart konstitutionelle Einflüsse in verschiedener Richtung zur Geltung kommen. Interessant ist aber, daß Kauffmann (Z. phys. Chem. 26, 719 (1898); 27, 519 (1898); 28, 688 (1899); 50, 350 (1904); 55, 547 (1906). — Ber. 33, 1725 (1900); 34, 682 (1901); 35, 3668 (1902); 36, 561 (1903); 37, 2612, 2941, 2946 (1904); 38, 789, 794 (1905). — Dies. Journ. 67, 334 (1903)] sowohl bei seinen Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe organischer Verbindungen bei der Einwirkung von Teslaströmen, als auch bei der Prüfung der magnetischen Molekularrotation bezüglich des Einflusses der Substituenten und ihrer Stellung zu den gleichen Ergebnissen gelangte, wie sie bei dem Vergleich zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen erhalten wurden. Während es sich bei den Kauffmannschen Versuchen um eine Umwandlung von elektrischer Energie in Licht handelt, wird bei der Einwirkung des Lichtes auf Farbstoffe Lichtenergie in chemische Reaktionsfähigkeit umgesetzt. Ich bedaure, auf die sehr interessanten Untersuchungen von Kauffmann in Verbindung mit dieser Arbeit nicht näher eingehen zu können, da ich mich in allen Teilen auf das notwendigste beschränken mußte, um ein zu großes Anwachsen vorliegender Studien zu vermeiden.

²⁾ Chem. Ztg. 1911, S. 273.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ A. a. O.

flocken mancher Farbstoffe¹⁾ in wäßriger Lösung bei der Belichtung und das stärkere Absorptionsvermögen belichteter Farbstofflösungen²⁾ dürfte auf diese Ionisation und dieses Sättigungsbestreben zurückzuführen sein.

Die primäre Wirkung des Lichtes ist in den meisten Fällen für das Auge nicht sichtbar; bei Farbstoffen wäre dies immerhin möglich, da durch Verstärkung der Ionisation Farbvertiefung eintritt; es liegen jedoch noch keine einwandfreien und beweiskräftigen Beobachtungen in dieser Richtung vor, denn es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei der häufig beobachteten Farbvertiefung unter dem Einfluß des Lichtes schon um ganz locker gebundene Additionsprodukte handelt.

Das steht jedenfalls fest, daß die Farbstoffe durch die Ionisation der Valenzen nicht zerstört werden; im Vakuum sind sie nämlich haltbar, falls sie keine Möglichkeit haben, sich abzusättigen.³⁾

Bei dem sekundären Vorgang, der Anlagerung anderer Körper an die durch die Lichtwirkung ionisierten Valenzen, kommen für das Verschießen der Farbstoffe in erster Linie der Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft in Betracht. Wir

¹⁾ In den meisten Fällen ist hierbei allerdings nicht festgestellt, ob der Sauerstoff der Luft eine Rolle bei dem Ausflocken spielt. Ein interessantes Verhalten zeigt eine Lösung von Malachitgrün in Tetrachlorkohlenstoff. Der Farbstoff kann in diesem Mittel nur gelöst werden, wenn er zuvor in etwas Alkohol aufgenommen worden ist. Einmal gelöst ist die Farbstofflösung aber auch beim Kochen oder wochenlangen Aufbewahren haltbar. Im Licht dagegen scheiden sich innerhalb weniger Stunden an der Oberfläche der Lösung am Glase haftend dunkle Tröpfchen aus, die sich durchaus nicht mehr in Tetrachlorkohlenstoff lösen, leicht aber in Alkohol in der Stärke der ursprünglichen Malachitgrünlösung. Es dürfte sich um eine lockere Additionsverbindung des Farbstoffes mit dem Lösungsmittel handeln, welche durch Licht gespalten wird, oder um Ausflockung einer kolloidalen Lösung. — In dieser Hinsicht möchte ich noch erwähnen, daß plastischer Schwefel, glasiges Selen und glasiger Zucker unter der Einwirkung des Lichtes mehr oder weniger rasch in die kristallinische Form übergehen (Chem. Zentr. 1911, I, S. 458) (vgl. Übergang von Gleichung II → I S. 564). Ferner hat Scheffer gezeigt, daß unter dem Einfluß des Lichtes auch bei Bromsilberteilchen die Brownsche Bewegung zur Ruhe kommt und die Teilchen sich zusammenballen (Phot. Ind. 1910, S. 1327).

²⁾ Ber. 43, 164, 951 (1910).

³⁾ Chem. Ztg. 1910, S. 533; Lehn's Färber-Zeitung 21, 95, 253 (1910).

haben es, wie ich a. O.¹⁾ gezeigt, mit einer Anlagerung von +OH- und -OOH-Ionen zu tun. Hierbei bilden sich zuerst locker gebundene Additionsprodukte, Farbstoffperoxyde, -peroxyhydrate und Phenole, die noch Farbstoffcharakter besitzen. Dieser verschwindet umsomehr, je stärker die Valenzen abgesättigt werden, und es bilden sich schließlich farblose oder schwach gefärbte Substitutions- und Spaltungsprodukte, die infolge der eingetretenen Hydroxyl- und Perhydroxylgruppen sauren Charakter besitzen. Wo die Anlagerung, bzw. Substitution stattfindet, und ob eine dieser Gruppen vorherrschend mit dem Farbstoff in Reaktion tritt, ob wir es also hauptsächlich mit Phenol- oder Peroxybildung zu tun haben, hängt außer von der chemischen Natur der vorhandenen Substituenten und ihrem elektrochemischen Verhalten vornehmlich von der Zusammensetzung der Lichtquelle ab. Da nämlich nur diejenigen Strahlen chemisch wirksam sind, welche absorbiert werden, so kann bei wechselnder Beleuchtung entweder in erster Linie das Chromophor oder das Auxochrom aktiviert werden, deren chemischer Charakter dann den weiteren Verlauf der Reaktion bestimmt.²⁾ Dieses je nach der Lichtabsorption verschiedene Verhalten der Farbstoffe darf bei Vergleichsbelichtungen nicht außer acht gelassen werden; deshalb wurden die unten beschriebenen Belichtungsversuche so weit als möglich im Sonnenlicht ausgeführt.

4. Allgemeines über die Farbstoffnatur von Verbindungen.³⁾

Das Auftreten von Farbe hängt, wie alle bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, von den Bindungsverhältnissen ab. Ein Beispiel für diese Tatsache wurde oben (S. 567) schon angeführt. Das eine Hydrochlorid des Benzalpinakolins war

¹⁾ Z. angew. Chem. **23**, 820 (1910).

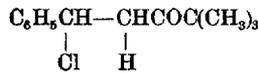
²⁾ Lehn's Färber-Zeitung **22**, 6, 26 (1911). Z. angew. Chem. **23**, 1807 (1911).

³⁾ Da diese Studie schon im Anfang des Jahres fertiggestellt war, auch der Redaktion vorgelegen hat, konnten wohl noch einige Ergänzungen eingefügt, dagegen das Bnch von H. Ley, Konstitution und Farbe, welches zudem verspätet in meine Hände kam, nicht mehr berücksichtigt werden.

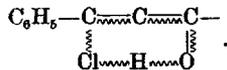
gelb, während das andere farblos war. Da weder die Verbindung



noch



gefärbt ist, haben wir in der „Brücke“ $\text{H} \cdots \text{Cl} \cdots$, welche die chromophoren Gruppen $>\text{C}=\text{C}<$ und $>\text{C}=\text{O}$ verbindet, die Ursache der Färbung zu erblicken.



Eine „Brücke“ als fargebendes Prinzip hat sich bei allen Farbstoffen zur Erklärung ihres chemischen Verhaltens und zum Verständnis ihrer Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes und ihrer färberischen Eigenschaften sehr fruchtbar erwiesen. Der Gedanke einer Brückenbindung ist nicht neu¹⁾, erblickte doch schon Kauffmann²⁾ den wesentlichen Grundzug der mesohydrischen Formeln „in der Vorstellung, daß bei gleichzeitiger Gegenwart eines Chromophors die Auxochrome eine doppelte Wirkung ausüben. Die eine nimmt ihren Lauf innerhalb des Benzolrings und ist dieselbe wie bei chromophorfreien Verbindungen; die andere erstreckt sich außerhalb des Ringes und hat zur Erforschung die Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften des Chromophors notwendig“.

Die charakteristischen Eigenschaften des Chromophors beruhen nun aber in seinem ungesättigten Zustand, mit anderen Worten in der Fähigkeit, ionisierte Valenz zur Brückenbindung zu liefern. Je stärker die Ionisation ist, umso kräftiger ist die Farbe; nimmt die ionisierte Valenz den Wert „1“ an, d. h. wird sie gesättigt, dann wird die Verbindung infolge Sprengung der Brücke wieder farblos. Wichtig für das Auftreten von Farbe ist also, daß die Brückenbindung durch Partialvalenz zustande kommt.

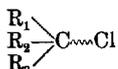
Zu dem gleichen Resultat, daß nämlich nicht nur bestimmte Bindungsverhältnisse das Entstehen von Farbe hervor-

¹⁾ Vgl. auch E. und O. Fischer, Ber. 12, 2348 (1879); 24, 1252 (1887), und Hofmann und Kirmreuther, 43, 1764 (1910).

²⁾ Kauffmann, Die Auxochrome, Sammlung Ahrens.

rufen, sondern daß die betreffenden Valenzen auch ganz besondere Eigenschaften besitzen müssen, gelangte v. Baeyer bei dem Studium der Triphenylmethanfarbstoffe.

Baeyer¹⁾ hat auf Grund seiner scharfsinnigen und exakten Versuche gezeigt, daß das Malachitgrün weder chinoide Struktur besitzen²⁾ noch ihm die Rosenstiehlsche Formel zukommen kann. Das Auftreten von Farbe ist nach v. Baeyer allein auf eine Änderung der Bindung zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor zurückzuführen. Um die farbhervorrufende Eigenschaft dieser Bindung zu charakterisieren, bezeichnet er sie als „ionisierte Valenz“ und machte sie durch die Schreibweise der Formel



kenntlich. Nach meiner Auffassung würde also der ionisierten Valenz v. Baeyers die Partialvalenz zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor entsprechen. Das Experiment spricht hierfür, denn wenn durch Erhitzen die Carbinolbindung in den gesättigten Zustand übergeht (z. B. bei Triphenylmethylchlorid), d. h. wenn Chlor mit einer ganzen Valenz von dem Carbinolkohlenstoff gebunden wird, dann verschwindet die Farbe. Die Sättigung der Carboniumvalenz des Malachitgrüns läßt sich mit Hilfe des Lichtes erzwingen:

Wird eine Malachitgrünlösung (salzsaures oder Chlorzinkdoppelsalz) der Einwirkung einer Lichtquelle³⁾ ausgesetzt⁴⁾, welche reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist, so absorbiert nach W. N. Hartley⁵⁾ in erster Linie das Chromophor, in diesem Fall also die ionisierte Carboniumvalenz. Letztere wird also das Bestreben haben, sich zu sättigen (vgl. S. 581⁶⁾), wodurch die Brücke gesprengt und mithin die Farbe

¹⁾ Ber. **35**, 1189, 3013 (1902); **36**, 2774 (1903); **37**, 597, 633, 3191, 3277 (1904); **38**, 569, 586, 1156 (1905); **40**, 3083, 3479 (1907); **42**, 2624 (1909).

²⁾ Nach diesen exakten Untersuchungen v. Baeyers ist es wohl nicht mehr zulässig, zu sagen, daß den Triphenylmethanfarbstoffen zweifellos chinoide Struktur zukommt. Vgl. z. B. Semper, Ann. Chem. **381**, 236 (1911).

³⁾ Als Lichtquelle dienten zwei Hochspannungsbogenlampen von 220 Volt.

⁴⁾ Vgl. auch Phot. Korresp. 1909 April-Heft.

⁵⁾ J. Chem. Soc. **51**, 152 (1887).

⁶⁾ Vgl. S. 581 Fußnote 1.

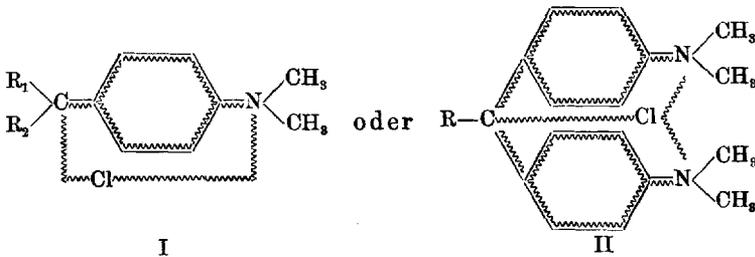
vernichtet wird. Infolge gleichzeitig stattfindender Hydrolyse erhält man als Endprodukt aber nicht das nicht ionisierte Chlorid, sondern die Base. Aus dieser läßt sich auf Zusatz von Säure der Farbstoff regenerieren.

Auch v. Baeyer hat schon in einer Entgegnung an Werner¹⁾ darauf hingewiesen, daß mit der Aufhellung, bzw. Vernichtung der Farbe eine Sättigung der Carboniumvalenz Hand in Hand geht. Letzterer²⁾ erklärte die Fähigkeit des Triphenylmethylchlorids, Doppelsalze zu bilden, auf Grund seiner Annahme, daß die Affinität des Carbinolkohlenstoffes von den drei Phenylgruppen so sehr in Anspruch genommen wird, daß für die vierte Valenz (Carbinolvalenz) nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung bleibt. Ganz entsprechend soll auch der Wasserstoff im Triphenylmethan nach Werners Anschauung nicht mit einer ganzen Valenz an Kohlenstoff gebunden sein. Dem gegenüber sagt v. Baeyer: „Diese vierte Valenz erscheint aber in farblosen Verbindungen, wie im Triphenylmethan, im Oxytetrphenylmethan, in der Triphenyl-essigsäure und ihrem Nitril, gar nicht abgeschwächt, sondern im Gegenteil sehr stark zu sein. Diese Affinität erleidet daher durch die Gegenwart der drei Phenyle keine Einbuße und wird nur dann geschwächt, wenn die Substanz Farbe annimmt. Es ist daher der Grund der Abschwächung in der Veränderung zu suchen, welche das Benzol erleidet, wenn es aus dem farblosen in den gefärbten Zustand übergeht.“ Wenn also die Bindung zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor durch Partialvalenz erfolgt, wenn also Chlor mit weniger als einer ganzen Valenz an dem Carbinolkohlenstoff haftet, dann muß nach meinen obigen Ausführungen an dem Chloratom die um die Stärke der Partialvalenz geschwächte Valenzkraft von Chlor als ionisierte Valenz auftreten, welche ihrerseits das Bestreben haben wird, sich abzusättigen. Diese Absättigung der ionisierten Valenz kann durch die an der Amidogruppe auftretende ionisierte Valenz erfolgen. Letztere verdankt ihren Ursprung sowohl der geschwächten Carboniumvalenz als auch dem ungesättigten Charakter der Amidogruppe.

¹ Ber. 42, 2624 (1909).

² Ber. 39, 1278 (1906).

Es ergibt sich dann folgendes Bild:



Daß zur Farbbildung außer der ionisierten Carboniumvalenz die Anwesenheit der am Stickstoff auftretenden ionisierten Valenz notwendig ist, geht aus folgendem hervor:

Nimmt man dem Stickstoff die Möglichkeit, in eine höhere Wertigkeitsstufe überzugehen, wie dies v. Braun¹⁾ durch Ersatz der einen Methylgruppe durch $-\text{CN}$ erreichte, so erhält man einen farblosen Körper, welcher sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst. Auf Zusatz von Wasser erfolgt Hydrolyse unter Rückbildung des farblosen Carbinols. Ist nur ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch $-\text{CH}_3$ ersetzt, so vermag der betreffende Körper als sekundäre Base sowohl ein Nitroso- als auch ein Sulfoharnstoffderivat zu bilden, und diese beiden Verbindungen, in denen dem Stickstoff die basischen Eigenschaften wiederum genommen sind, zeigen das Verhalten des cyanierten Carbinols: sie lösen sich in konzentrierter Säure mit der gleichen roten Farbe und werden aus dieser Lösung durch Wasser wieder farblos ausgefällt.

Wie umgekehrt durch Ionisation der Amidogruppe und der damit verbundenen Schwächung der Carboniumvalenz Farbe entsteht, soll folgender Versuch mit Hilfe des Lichtes zeigen, auf dessen ionisierte Kraft ja schon hingewiesen wurde: Belichtet man die farblose Malachitgrünbase²⁾ an einer Lichtquelle, deren Strahlen hauptsächlich von der Amidogruppe absorbiert werden (langwelliges Licht), so entsteht eine grüne Farbe, die im Dunkeln wieder verschwindet. Dieses Verhalten ist leicht zu erklären: An der Amidogruppe tritt infolge ihres

¹⁾ Ber. 37, 633 (1904).

²⁾ Hierzu kann auch die durch Belichtung des Farbstoffes mit violetterem Licht erhaltene Base (vgl. vorstehend) verwendet werden.

durch die Lichtabsorption hervorgerufenen Bestrebens, in den gesättigten Zustand überzugehen, ionisierte Valenz auf; diese wirkt einerseits durch Verstärkung der Bindung $C \cdots N$ bzw. $C \cdots C$ lockernd auf die Carboniumvalenz, andererseits kann sie nach außen hin in Tätigkeit treten (vgl. S. 569). Solange die Belichtung dauert, ist daher die Konstitution des Carbinols gleich der des Chlorides; im Dunkeln verschwindet durch Aufhören der Ionisation der Farbe wieder.¹⁾

Unter dem Einfluß des Lichtes zeigt also sowohl das Chromophor als auch das Auxochrom das Bestreben, in den gesättigten Zustand überzugehen; während aber bei ersterem die Sättigung mit Vernichtung der Farbe verbunden ist, ermöglicht umgekehrt letzteres das Auftreten von Farbe, da bei dem Bestreben, sich zu sättigen, ionisierte Valenz auftritt. Ein Ausbleichen kann also bei der Belichtung nur dann stattfinden, wenn die Stärke der Absorption des Chromophors diejenige des Auxochroms überwiegt, denn sonst muß — wie aus vorstehend beschriebenen Versuch hervorgeht — dem Sättigungsbestreben der ionisierten Carboniumvalenz die ionisierende Wirkung der Amidogruppe entgegenwirken. Es wird sich in diesem Fall ein Gleichgewichtszustand bilden, was auch tatsächlich der Fall ist, denn bei mehrwöchentlicher Belichtung einer Malachitgrünlösung an einer Bogenlampe, in der die Verteilung der langwelligen und kurzwelligen Strahlen ziemlich gleich stark war, veränderte sich die Farbe der Lösung nicht wesentlich. Überwiegt andererseits die Stärke der Absorption der Amidogruppe diejenige der Carboniumvalenz, dann wird durch Verstärkung der Ionisation die Farbe dunkler. Dieses Dunklerwerden der Triphenylmethan- und anderer Farbstoffe ist ja bekannt; es erfolgt sehr schnell, ist also wieder ein Beispiel für das schnelle Eintreten der primären Wirkung des Lichtes.²⁾ Da es sich bei diesem primären Vorgang noch nicht um eine chemische Reaktion, sondern nur um die Änderung der Bindungsverhältnisse handelt, nimmt der Farbstoff im

¹⁾ Inzwischen ist die ionisierende Wirkung des Lichtes auf die Carboniumvalenz von W. Schlenk u. A. Herzenstein zur Darstellung von Hexaaryläthan verwendet worden (Ber. 43, 3544 (1910).

²⁾ Vgl. S. 580 und Chem. Ztg. 1911, S. 273.

Dunkeln wieder seine ursprüngliche Nuance an.¹⁾ Hat dagegen in Gegenwart von Luft der peroxyartige Sauerstoff schon Zeit gefunden, sich genügend fest an die reaktionsfähiger gewordene Amidogruppe anzulagern, dann ist der Prozeß im Dunkeln nicht reversibel. Immerhin läßt sich in diesem Fall, wenn die innere Oxydation²⁾ noch nicht begonnen hat, durch Verseifung des Farbstoffperoxydes mit Alkali der Farbstoff wieder gewinnen. Daß der ungesättigte Zustand der Amidogruppe, bzw. ihre stärkere Bindung an den Kern Bedingung für die Beständigkeit des Farbstoffes ist und daß sehr wahrscheinlich beide Amidogruppen in Reaktion treten (Formel II), zeigt das Fuchsin (Triaminotriphenylmethylchlorid), welches im Gegensatz zu Monoaminotriphenylmethylchlorid wasserbeständig ist.³⁾ Daß ferner die positiven Eigenschaften, welche das Farbstoffmolekül durch Anwesenheit der Amidogruppe erlangt, auf die Carboniumvalenz „konzentriert“ werden⁴⁾ haben v. Baeyer und Villiger experimentell nachgewiesen.⁵⁾

Die „Brückenbindung“, in welcher sich nach meiner Formulierung das Chlor befindet, gibt auch die Erklärung, warum im Malachitgrün mit Silbernitrat kein Chlor nachgewiesen werden kann. Chlor ist im vorliegenden Fall ebenso wie in vielen von Werner untersuchten anorganischen Verbindungen „maskiert“. Im allgemeinen nimmt ja Malachitgrün nach übereinstimmender Angabe aller Forscher bei der Salzbildung 2 Mol. Salzsäure auf; auch in diesem Fall ist kein Chlor nachzuweisen, was bei der bisher angenommenen Konstitution doch auffallend ist. Wir müssen daher auch die Salzsäure

¹⁾ Gebhard, Einwirkung des Lichtes auf Teerfarbstoffe, Berlin 1908, Verlag für Textilindustrie.

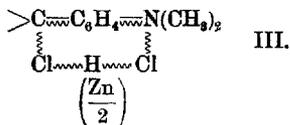
²⁾ Da die innere Oxydation ein sekundärer Vorgang, keine eigentliche Lichtreaktion mehr ist, konnte ich, da es sich in diesem Fall nur um Ermittlung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe des Lichtes in Abwesenheit, bzw. in Gegenwart sehr geringer Mengen von Sauerstoff handelt, im Vorstehenden wohl sagen: der Farbstoff kann nur dann ausbleichen, wenn das Chromophor stärker absorbiert als das Auxochrom, wenn also Absättigung der Carboniumvalenz zustandekommen kann.

³⁾ Ber. 38, 579 (1905).

⁴⁾ Der Grund ist aus meiner Formulierung leicht ersichtlich.

⁵⁾ Ber. 35, 3013 (1902).

bzw. im Chlorzinkdoppelsalz das Zinkchlorid uns an der Brückenbildung beteiligt denken:



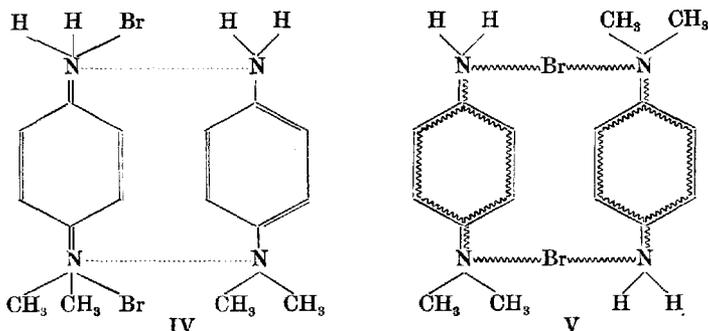
Übrigens findet sich in der Literatur¹⁾ schon ein Hinweis auf dieses maskierte Chlor. Gelegentlich seiner vergleichenden Untersuchungen über die Dehydrationsvorgänge in der Triphenylmethanreihe und der Chromisalzhdrate schreibt F. Grammling: „Sowohl die organische Hydroxylverbindung, wie das anorganische Hydrazosalz addieren Salzsäure. In beiden Fällen können die Additionsverbindungen Wasser abspalten, wobei Farbwechsel auftritt. In beiden Fällen entstehen so Endprodukte, die Halogen in eigentümlicher Bindung enthalten. Nach der älteren Chinontheorie ist im echten Farbsalz das Chlor nach der Art $-\text{N} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{<} \\ (\text{CH}_3)_{3/2} \end{array}$ an Stickstoff gebunden. Die neuerdings von A. von Baeyer entwickelte Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe bringt das Halogenatom im Farbsalz in nahe Beziehung zum Kraftfeld des zentralen Kohlenstoffatoms. Nach dieser Theorie ist eine neue eigenartige Bindungsart des Chlors an das Kohlenstoffatom angenommen: $\geq \text{C} \cdots \text{Cl}$ und vielleicht ist die Festigkeit dieser $\geq \text{C} \cdots \text{Cl}$ -Bindung mit innerer Berechtigung vergleichbar der Bindefestigkeit der intrakomplexen Chloratome im Chromisalz.“ — Nun, besser als aus der v. Baeyer'schen ionisierten Valenz dürfte aus der „Brückenbindung“ der „intrakomplexe“ Charakter des Chlors verständlich sein.

Auch Willstätter nähert sich in seinen Ansichten über merichinoide Konstitutionen²⁾ der neuen Formulierung: „Die Beständigkeit der meri-Chinonimoniumsalze in Lösungen, die einen Gegensatz zum Verhalten der Phenochinone und Chinhydrone bildet, macht es sehr wahrscheinlich, daß die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlichen ausgeglichenen Zustand verbunden sind, den man mit dem

¹⁾ F. Grammling, Dissertation, München 1909.

²⁾ Ber. 41, 1458 (1908).

Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen kann. Das gilt für die Wursterschen Salze und für die analogen Farbstoffe, die gleichfalls merichinoid sind.¹⁾ Das Rot von Wurster formuliert Willstätter wie folgt (IV)



Sinngemäß mit Willstätter übereinstimmend, ziehe ich unter Zugrundlegung meiner obigen Ausführungen Formel V vor.

Daß alle Arbeiten der letzten Jahre, welche sich mit dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution beschäftigen, mehr oder minder dem gleichen Ziele zustreben, ist ganz augenscheinlich, finden sich doch in meiner Formulierung des Malachitgrüns die ionisierten Valenzen v. Baeyers, das Wesen der mesohydrischen Formeln Kauffmanns, sowie Willstätters Ansichten über merichinoide Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe verschmolzen. Was die Leitfähigkeitsversuche von Hantzsch betrifft, so ist es möglich, daß entweder der Ionisationsgrad²⁾ des Farbstoffes oder wie das Beispiel des Auramins lehrt³⁾ — die Geschwindigkeit der

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Im Gegensatz zur „Dissoziation“ vgl. S. 564 u. Chem. Ztg. 1911, S. 273. Die Mitwirkung der Valenzen organischer Verbindungen bei der Stärke der Dissoziation von Salzen nimmt auch Abegg an, z. B. bei der Dissoziation von LiCl in Aldehyd im Gegensatz zu Paraldehyd, in dem LiCl weniger dissoziiert ist. [Z. anorg. Chem. 39, 380 (1904)]. Es dürfte sich hierbei um Additionsverbindungen zwischen Aldehyd und LiCl handeln, ähnlich den Farbstoffdoppelsalzen.

³⁾ Ann. Chem. 381, 241 (1911). Auch im Auraminchlorhydrat läßt sich mit Silbernitrat kein Chlor nachweisen, was bei Annahme der Iminformel, für die sich Semper auf Grund seiner Versuche ausspricht, nicht verständlich ist. Auch bei diesem Farbstoff bildet Salzsäure die Brücke.

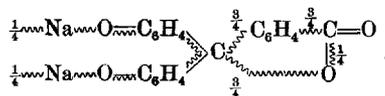
Krystallisation, bzw. der Ausscheidung der Farbbase und nicht die einer Umlagerung gemessen wurde.

Von großer Wichtigkeit für die Stabilität eines Farbstoffes ist die Natur der Brückenbildung; so finden wir denn auch beim Malachitgrün, welches als salzsaures Salz den verschiedensten Einflüssen (Säuren, Alkali, Oxydationsmittel usw.) gegenüber äußerst empfindlich ist, bei Anwendung anderer Brückenglieder die Echtheitseigenschaften wachsen, bis wir mit Sächsischer Grünerde als Brücke einen Farbstoff vor uns haben, welcher ganz alkali- und sehr lichtecht ist.

Endlich möge noch die farbgebende Valenzverteilung des Phenolphthaleins Erwähnung finden. v. Baeyer¹⁾ führt hierüber folgendes aus: Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Teil stärker negativ gemacht wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß derselbe Effekt durch das stärker Positivwerden des positiven Teils erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphthaleins durch Natrium ersetzt wird, indem die esterartige Laktongruppe in ein betainartiges inneres Salz übergeht. Die so entstandene Carboniumvalenz ist der Grund der Färbung des Phenolphthaleins.



Berücksichtigen wir, daß das Natriumsalz stärker dissoziiert ist, so erhalten wir in der Tat die von v. Baeyer angenommene Bindungsänderung:



Allgemeines über die Untersuchungsmethode.

Wir haben im vorstehenden gesehen, daß für die Lichtechtheit der Farbstoffe die Bindungsverhältnisse maßgebend sind, und daß letztere durch die Stellung und chemische Natur der Substituenten bedingt werden. Auf diese aus der

¹⁾ Ber. 38, 573 (1905).

Erfahrung hervorgegangenen und oben begründeten Tatsachen ist daher das experimentelle Studium über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen aufzubauen.

Wie wir mit Hilfe des Lichtes, besonders einzelner Strahlenarten, Klarheit über die Bindungsverhältnisse und ihre Änderung unter dem Einfluß des Lichtes gewinnen können, hat der Versuch mit Malachitgrün dargetan. Auch im Verlauf der weiteren Untersuchung werden noch verschiedene Beispiele zeigen, daß dieser Weg zur Erforschung der konstitutionellen Beziehungen bei allen Farbstoffklassen erfolgreich beschriftet werden kann, zumal nicht zu vergessen ist, daß es sich hier nur um die ersten Versuche einer der weitgehendsten Anwendung fähigen Untersuchungsmethode handelt.

Um nun den Einfluß der einzelnen Substituenten auf die Bindungsverhältnisse im Dunkeln und im Licht kennen zu lernen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Wirkung der Substituenten bei den verschiedenen Farbstoffklassen gesondert zu studieren. Einerseits liegen nämlich jeder Farbstoffklasse ein oder mehrere bestimmte chromophore Gruppen zugrunde, wodurch ein Vergleich der Wirkungsweise der Substituenten erleichtert wird, andererseits sind in jeder Farbstoffklasse einige Substituenten vorherrschend vertreten (z. B. bei den Azofarbstoffen die Sulfo-, Amido- und Hydroxylgruppen, so daß der Einfluß ihrer Anzahl, Stellung, chemischen Natur und ihres jeweiligen¹⁾ elektrochemischen Charakters sukzessive verfolgt werden kann.

Ich habe aus dem von mir bearbeiteten experimentellen Material im folgenden nur diejenigen Versuchsreihen wiedergegeben, welche für diese Verhältnisse besonders instruktiv sind.

Um die Stärke der Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes zu bestimmen, läßt sich kein einheitlicher Maßstab zur Anwendung bringen, da infolge der

¹⁾ Die Vorzeichen + und - wechseln bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der Verbindung. (Vorländer, *Ann. Chem.* **320**, 102 (1902). — Ostwald, *Z. phys. Chem.* **3**, 414 (1889); **9**, 561 (1892). — Abegg, *Ber.* **32**, 213 (1899). — Kehrman, *Ber.* **33**, 3066 (1900).

verschiedenen Haltbarkeit der primär entstehenden Farbstoffperoxyde¹⁾ und Phenole weder die Stärke der Peroxydbildung noch die für das Auge sichtbare Veränderung der Farbstoffe (Dunklerwerden, Verschießen, Hellerwerden) allein für die Reaktionsfähigkeit maßgebend ist. Beide Faktoren müssen daher stets gemeinsam in Betracht gezogen werden, um ein einigermaßen zutreffendes Bild der Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe im Licht zu gewinnen.²⁾

Bei vorliegender Untersuchung wurde die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe in wäßriger Lösung geprüft³⁾, um einerseits den für das Ausbleichen so wichtigen Feuchtigkeitsgehalt konstant zu haben⁴⁾, andererseits störende Nebenreaktionen⁵⁾ nach Möglichkeit zu vermeiden, wie sie besonders bei Färbungen auftreten können.

I. Azofarbstoffe.⁶⁾

Bei den Azofarbstoffen finden wir ebenso wie beim Malachitgrün, daß die wesentlichen Charakteristika der bis jetzt vorgeschlagenen Formulierungen ($-N=N-$; Chinonform; ionisierte Valenzen v. Baeyers; die Cainsche äußere Bindung) in der neuen Formulierung vereinigt sind.

Bei Azobenzol kann die ionisierte Valenz je nach den Reaktionsbedingungen und der Natur der mit Azobenzol reagierenden Körper in zweierlei Weise auftreten:

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 820 (1910); siehe dort auch die Prüfungsmethode für die Peroxyde. — Lehn's Färberzeitung 21, 95 (1910).

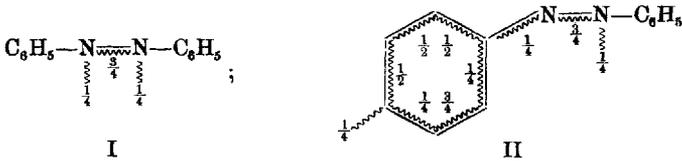
²⁾ Das Elektrometer dürfte für dieses Gebiet ein brauchbares Hilfsinstrument sein; vgl. Literatur über lichtelektrische Erscheinungen.

³⁾ In Lehn's Färberzeitung 22, 6, 26 (1911) findet sich genau angegeben, welche äußeren Faktoren bei Vergleichsbelichtungen zu berücksichtigen sind.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Hat man über das Verhalten der Farbstoffe in wäßriger Lösung erst Klarheit gewonnen, dann lassen sich die Reaktionen auf der Faser leichter erkennen, obwohl das Verhalten der Farbstoffe auf der Faser oft ein ganz abweichendes ist von dem in Lösung.

⁶⁾ Die Farbstoffe verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Farnefabriken: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Badische Anilin- und Soda Fabrik, Mannheim; Casella, Mainkur; Geigy, Basel; F. Bayer & Co., Elberfeld; Kalle & Co., Biebrich; Meister, Lucius & Brünig, Höchst a. M., denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.



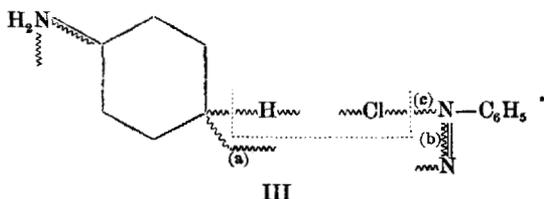
Bei der Oxydation und Reduktion wird Formel I in Betracht zu ziehen sein, während bei der Chlorierung und Bromierung Formel II den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Tritt ein Auxochrom in den einen Benzolkern ein, so ist Formel II zugrunde zu legen. Je nach der stärker oder schwächer positiven Natur der Substituenten wird mehr oder weniger ionisierte Valenz auftreten, was sich an der Farbtiefe zu erkennen gibt, wie auch folgende Tabelle zeigt, welche einer Arbeit Vorländers¹⁾ über die Addition von Halogenwasserstoffsäure an Azokörper entnommen wurde.

	HCl
Azobenzol	orange
Amidoazobenzol	blaurot
Dimethylamidoazobenzol	violettrot
Acetylamidoazobenzol	rotorange
Benzoylamidoazobenzol	rotorange

Daß für die Azofarbstoffe Formel II zugrunde zu legen ist, mit anderen Worten, daß zwischen der Azogruppe und dem einen Benzolkern Partialvalenz vorhanden sein muß, geht auch daraus hervor, daß Diazoniumverbindungen nur mit solchen Derivaten des Benzols, bzw. Naphthalins kuppeln, deren Konstitution das Auftreten ionisierter Valenz begünstigt (vgl. S. 573). Man kann ganz allgemein die Beobachtung machen, daß die Kupplung umso schwieriger stattfindet, je weniger ionisierte Valenz an der Kupplungskomponente auftritt. Ebenso muß natürlich an der Azokomponente Partial- und ionisierte Valenz vorhanden sein.

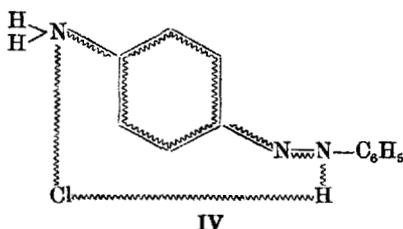
Die Kupplung der Diazoniumkörper mit Aminen verläuft dementsprechend, wenn wir von der Zwischenbildung von Diazoaminobenzol absehen, welche in gleicher Art zu deuten ist, nach folgendem Schema (III):

¹⁾ Ber. 37, 1648 (1904).



Je schwächer die Bindung von Wasserstoff an den Kern infolge des ionisierenden Einflusses von Cl wird, um so mehr Valenz (a) wird zur Bindung des dreiwertigen Stickstoffes der Diazoniumverbindung disponibel, und je stärker dann die Bindung Kohlenstoff—Stickstoff wird, umso schwächer wird die dritte Bindung Stickstoff—Stickstoff (b).¹⁾

Dem salzsauren Salz käme folgende Formel zu (IV):²⁾



Bei der Belichtung von salzsaurem Amidoazobenzol tritt je nach der Beleuchtung Farbvertiefung oder Farbaufhellung ein und zwar sind es wieder die langwelligen Strahlen, welche infolge Absorption der Amidogruppe und damit Hand in Hand gehender stärkerer Ionisation (vgl. S. 586) die Vertiefung des Farbtons hervorrufen, während die kurzwelligen Strahlen³⁾ von der Azogruppe absorbiert werden und durch Sättigung der Partialvalenzen der Azogruppe bzw. Sprengung der Brücke die Aufhellung oder Vernichtung der Farbe bewirken; wir haben es also

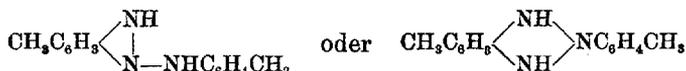
¹⁾ Daß bei schwächer werdender Bindung b auch Bindung c schwächer wird, ergibt sich nach dem auf S. 569 gesagten ohne weiteres.

²⁾ Salzbildung nach Formel I scheint unter bestimmten Bedingungen möglich; da es zwei Reihen von Salzen von Amidoazobenzol gibt (Ber. 36, 3965 (1903); 41, 1171 (1908)); es wäre außerdem in Betracht zu ziehen, daß außerdem Salzbildung an der Amidogruppe stattfindet, entsprechend Formel V S. 571.

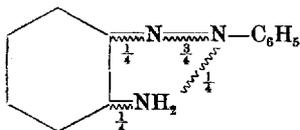
³⁾ Als Lichtquelle dienten zwei Hochspannungslampen von 220 Volt.

mit einer glatt verlaufenden umkehrbaren Reaktion zu tun. Ähnliche Beobachtungen scheinen bei anderen Azofarbstoffen gemacht worden zu sein, z. B. bei Echtgelb (amidoazobenzoldisulfonsaures Na) und Beizengelb O (Natriumsalz der β -Naphthylamin-sulfonsäure-azo-salicylsäure).¹⁾

Bei o-Amidoazoverbindungen dürfte die Brücke zwischen Auxochrom und Chromophor infolge der benachbarten Stellung stärker sein als bei den p-Verbindungen. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß ihr Einfluß in dem chemischen Verhalten des Körpers zur Geltung kommt. Zincke²⁾ machte nämlich schon im Jahre 1885 darauf aufmerksam, daß o-Amidoazotoluol, sowie die entsprechenden Naphthalinderivate sich bei der Oxydation wie Azimidkörper verhielten, während sie nach ihrem Verhalten bei der Reduktion den o-Amidoazoverbindungen zuzurechnen waren. Zincke würde auch eine entsprechende Formulierung



angenommen haben, wenn diese Verbindungen sich nicht nach den Beobachtungen von Noelting und Witt diazotieren ließen, was für die Gegenwart einer Amidogruppe spricht. Die von mir gewählte Formel³⁾



stellt nun zweifellos einen Übergang von der gewöhnlichen Formel des o-Amidoazobenzols zu der Zinckeschen Formulierung dar und es ist klar, daß ein solcher Körper je nach den äußeren Bedingungen verschieden reagieren kann, daß er sich also sowohl diazotieren läßt, als auch bei der Oxydation das Verhalten der Azimidkörper zeigt. Der vollständige Über-

¹⁾ Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Wollwerk I.

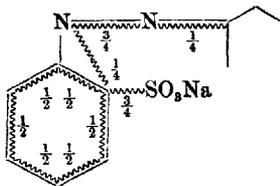
²⁾ Ber. 18, 3142 (1885).

³⁾ Vgl. auch S. 600.

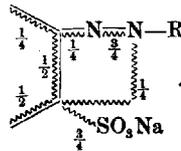
gang zum Azimidokörper, mit anderen Worten das immer stärkere Anwachsen der äußeren Bindung wird sich bei geeigneter Beleuchtung (vgl. oben) mit Hilfe des Lichtes erzwingen lassen¹⁾, denn bei einem analogen Fall ist es gelungen. Bamberger²⁾ vermochte nämlich o,o'-Azoxy-benzaldehyd durch Belichtung in Indazolylbenzoesäurelacton überzuführen.

Ein Teil der an der Azogruppe auftretenden, ionisierten Valenz kann sich auch bei geeigneter Konstitution noch in anderer Richtung absättigen. So verdanken wir sehr lichtechte Farbstoffe der Bindung zwischen Azogruppe und einem o-Kohlenstoffatom des benachbarten Benzol- bzw. Naphthalinkerns. Ein solcher Ausgleich der ionisierten Valenzen ist jedoch nur möglich, wenn ein locker gebundenes Radikal, z. B. die Sulfoxygruppe, mit dem betreffenden Kohlenstoffatom verbunden ist.

Die Bindung wird durch folgende Formeln charakterisiert:



V



VI

Diese den Farbstoff stabilisierende Bindung ist aber nicht auf das mit einer Sulfoxygruppe verbundene o-Kohlenstoffatom beschränkt, sondern kommt ebenfalls zur Geltung, wenn die Sulfoxygruppe in Peristellung zur Azogruppe steht (vgl. S. 600). Nach meinen bisherigen Beobachtungen scheint im allgemeinen letztere Bindung noch günstiger zu wirken als erstere.

Wir haben es also bei den Azofarbstoffen mit zwei verschiedenen äußeren Bindungen zu tun: die eine, zwischen Auxochrom und Chromophor, ist für die Farbe und den Farb-

¹⁾ Bis jetzt wurde nur festgestellt, daß Chrysoidin, in welchem die Amidogruppe in o-Stellung zur Azogruppe steht, sich im Licht analog Nitroazimidobenzol verhält; die beiden in Wasser unlöslichen Reaktionsprodukte zeigen ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten und geben eine sehr starke Peroxydreaktion. Siehe auch S. 600.

²⁾ Ber. 44, 1978 (1911).

stoffcharakter der Verbindung notwendig, die andere, zwischen Chromophor und einem zweiten Kernkohlenstoff, trägt zur Stabilisierung des Farbstoffes bei.

Wie Substituenten die Verteilung der Valenzkräfte in den Azofarbstoffen, und mithin die Lichtempfindlichkeit dieser Farbstoffe beeinflussen, soll nun im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

Einfluß der Amido-, Hydroxyl-, Sulfoxy- und Carboxylgruppe auf die Lichteinheit der Azofarbstoffe.

1. Amidogruppe.

Ebenso wie von allen einfach substituierten Benzol- bzw. Naphthalinderivaten diejenigen am leichtesten von Sauerstoff angegriffen werden, welche eine Amidogruppe enthalten, so drückt dieses Radikal auch die Lichteinheit der Farbstoffe im allgemeinen am stärksten herab. Ihre ungünstige Wirkung hängt einerseits von ihrer Beeinflussung der Valenzverteilung ab, andererseits von ihrer Fähigkeit Licht zu absorbieren, wobei sie das Bestreben zeigt, in den gesättigten Zustand überzugehen (vgl. S. 586 ff.).

Dieser Übergang, verbunden mit Verstärkung der ionisierten Valenz, begünstigt infolge der positiven Natur der Amidogruppe die Bildung der leicht zersetzlichen Aminperoxyde¹⁾. Wird die positive Natur der Amidogruppe erhöht, z. B. durch Alkylierung, so wird die Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes noch gesteigert. Im entgegengesetzten Sinne wirken alle Faktoren, welche die positive Natur der Amidogruppe abschwächen (geeignete intermolekulare Valenzverteilung, Stellung²⁾, Lack- und Salzbildung, Acetylierung³⁾ und Benzoylierung).

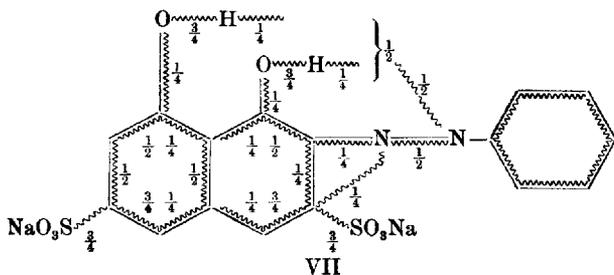
Eine Reihe von Farbstoffen, bei denen diese verschiedene Wirkungsweise der Amidogruppe schön zu verfolgen ist, besitzen wir in den Chromotropen.

Chromotrop 2R käme folgende Konstitution (VII) zu:

¹⁾ Vgl. auch Mossler, Über Aminperoxyde, Wien. Mon. 31, 329 (1910).

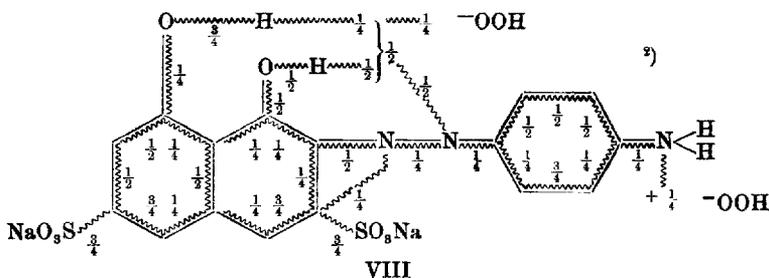
²⁾ Falls die Amidogruppe infolge ihrer Stellung negativ wird.

³⁾ Acetylieren und Benzoylieren wirkt meist farbaufhellend



Es ist selbst bei lang andauernder kräftiger Belichtung haltbar, wird aber dunkler, was auf die stärkere Ionisation der Partialvalenzen unter dem Einfluß des Lichtes allein oder auf die dadurch ermöglichte Anlagerung von positiven Hydroxylgruppen¹⁾ zurückzuführen ist. Hierüber konnte noch keine Entscheidung getroffen werden.

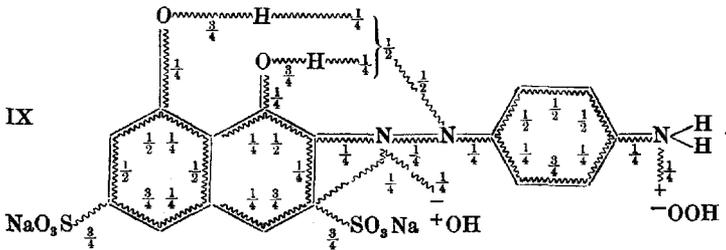
Tritt nun in den Benzolkern des Chromotrop 2R in p-Stellung zur Azogruppe eine Amidogruppe ein, so erhalten wir einen Farbstoff — Viktoriaviolett 4BS (VIII) —, der infolge der in diesem Fall positiven Amidogruppe schon im Dunkeln stärker ionisiert ist als Chromotrop 2R. Diese Ionisierung wird durch Belichtung noch bedeutend verstärkt; zumal ja die Amidogruppe selbst Licht absorbiert, und es findet eine sehr starke Peroxydreaktion statt. Dieses Aminperoxyd ist ziemlich unbeständig, so daß der Farbstoff rasch vollständig zerstört wird.



oder:

¹⁾ Z. angew. Chemie 23, 820 (1910).

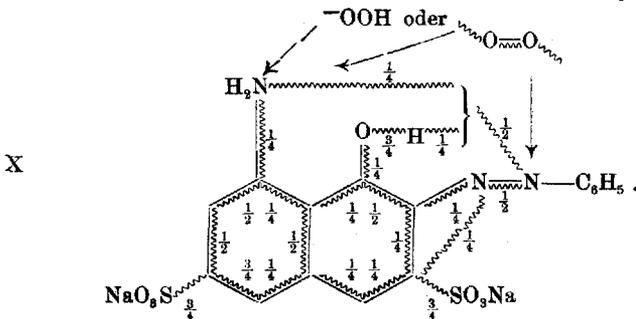
²⁾ Die äußere Bindung zwischen Amidogruppe und Chromophor konnte nicht eingezeichnet werden, da es die Rechnungsweise mit Viertelvalenzen nicht erlaubt.



Welche dieser beiden Formeln — Ausgleich der ionisierten Valenz der Azogruppe gegen die beiden Auxochrome (VIII) oder Auftreten von ionisierter Valenz am Chromophor (IX) — den Vorzug verdient, muß die nähere Untersuchung der Zersetzungsprodukte entscheiden. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine noch kupplungsfähige Azokomponente aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, wie es Lauth¹⁾ bei der Oxydation von Azofarbstoffen mit Bleisuperoxyd gelang. Wenn auch primär ein Diazokörper entstehen sollte, so wird dieser jedoch durch das Licht sofort zersetzt.

Wird nun die Amidogruppe im Viktoriaviolett 4BS acetyliert, wodurch ihr positiver Charakter und ihr ungesättigter Zustand aufgehoben wird, so erhalten wir einen lichtechten Farbstoff, das Chromotrop 6B, welches, soweit die Bindungsverhältnisse in Frage kommen, Formel VII entspricht, was sowohl durch das Verhalten des Farbstoffes im Licht als auch durch die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure bestätigt wird (vgl. Tab.).

Tritt endlich die Amidogruppe an Stelle der einen Hydroxylgruppe in die Chromotropsäure ein, so resultiert ebenfalls ein einigermaßen lichtechter Farbstoff (Echtsäurefuchsin B); trotzdem erhält man beim Belichten eine sehr starke Peroxydreaktion.



¹⁾ Compt. Rend. 112, 1512 (1891).

Die Beständigkeit des Peroxyds in diesem Fall kann zwei Ursachen haben: einmal kann die Amidogruppe infolge ihrer Stellung negativ sein, wodurch sie verhindert wäre, ein Peroxyd zu bilden. Die Peroxydreaktion wäre dann auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen, welches, wie ich früher dargelegt¹⁾, nicht die Ursache des Verschiebens der Farbstoffe ist. Die Haltbarkeit des Farbstoffes wäre in diesem Fall also verständlich. Zweitens kann der peroxydartige Sauerstoff —O—O— in die Brücke zwischen Auxochrom und Chromophor eintreten. Man hätte es dann mit einem reinen Peroxyd zu tun, welches stets stabiler ist, als ein labiles Peroxydhydrat. Nach dem Verhalten des Farbstoffes gegen konz. H_2SO_4 (s. Tabelle), welches für eine geringere Ionisation als bei Viktoriablau spricht, sowie unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Wasserstoffsuperoxyd selbst lichtempfindlich ist, daß also trotz der möglicherweise als Lichtfilter dienenden Farbstofflösung die Bildung einer der Peroxydreaktion entsprechenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrscheinlich ist, bin ich der Ansicht, daß einerseits die Stellung der Amidogruppe eine Rolle spielt, andererseits der peroxydartige Sauerstoff als Brücke in das Farbstoffmolekül eintritt.

Farbstoff	Peroxydreaktion	Farbe der belichteten Lösung	H_2SO_4 konz.	I.-V.	
Chromotrop 2R	—	dunkler	rubinrot	—	VII
Viktoriaviolett 4BS	sehr stark	stark verschossen	blaurot	$\frac{1}{2}$	VIII u. IX
Chromotrop 6B	—	dunkler	rubinrot	—	analog VII
Echtsäurefuchsin B	stark	dunkler	fuchsinrot		X

Außer durch Acetylieren²⁾ (Chromotrop 6B) und Stellung (X) kann der ungünstige Einfluß der Amidogruppe durch Salz- und Lackbildung, und sterische Hinderung abgeschwächt oder aufgehoben werden.

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 820 (1910).

²⁾ S. auch Chem. Ztg. 1910 Nr. 139 Repert. S. 571; 1911, Nr. 22 Repert. S. 86.

1. Die Salz- und Lackbildung.

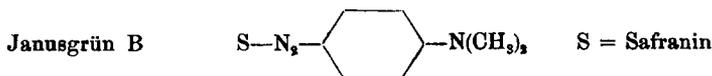
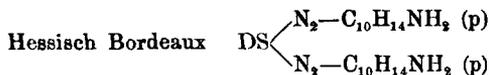
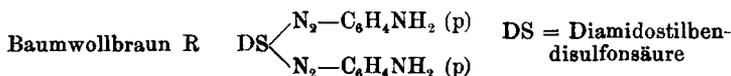
Die Salz- und Lackbildung der Amidogruppe hat durch Partialvalenz zu erfolgen, wie ich dies für das salzsaure Amidoazobenzol gezeigt habe (S. 595), da sie sonst ihre auxochromen Eigenschaften verlieren würde.

Die Natur der salz- oder lackbildenden Komponenten ist von großer Bedeutung, da sie die Stabilität der Brücke, bzw. die Haltbarkeit der Farbstoffe bedingen. So kann in einigen Fällen ein Farbstoff als Salz, in anderen als Lack lichtechter sein. Bismarkbraun ist z. B. als salzsaures Salz bedeutend lichtechter als der entsprechende Tanninlack.

2. Sterische Hinderung.

Da wir es bei der Zerstörung der Farbstoffe im Licht mit einer langsam verlaufenden Reaktion zu tun haben, können in o-Stellung zur Amidogruppe stehende Substituenten durch sterische Hinderung schützend wirken. Spezielle Untersuchungen liegen in dieser Richtung noch nicht vor; es ist auch schwierig, einen Entscheid zu treffen, ob es sich tatsächlich um sterische Hinderung handelt, oder ob die bessere Lichtechtheit auf die Änderung in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen ist. Da in den von mir studierten Fällen letzteres wahrscheinlicher war, sehe ich an dieser Stelle davon ab, Beispiele anzuführen.

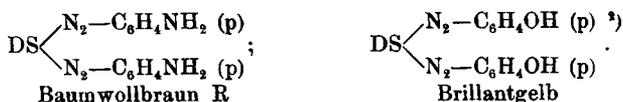
Endlich mögen noch einige Farbstoffe Erwähnung finden, die ihre hohe Lichtempfindlichkeit dem Einfluß der Amidogruppe verdanken:



Daß durch Alkylierung¹⁾, also durch Verstärkung des positiven Charakters der Amidogruppe die Lichtempfindlichkeit der betreffenden Farbstoffe erhöht wird, zeigt Tuchrot 3B ($R\text{---}NHC_2H_5$), welches lichtempfindlicher ist, als Tuchrot 3G ($R\text{---}NH_2$). R = Natriumsalz der Amidoazotoluolazo-2-naphthylamin-6-sulfonsäure.

2. Die Hydroxylgruppe.

Nächst der Amidogruppe ist die Hydroxylgruppe das wichtigste Auxochrom; sie besitzt jedoch weniger starken auxochromen Charakter als erstere und schwächt mithin — wenn auch ihre ungünstigen Momente infolge Stellung, Ionisation usw. vorherrschen — die Lichtechtheit eines Farbstoffes nicht in dem Maße als die Amidogruppe. Ersetzt man z. B. in dem sehr lichtempfindlichen Baumwollbraun R die beiden Amidogruppen durch Hydroxylgruppen, so erhält man das relativ lichtechte Brillantgelb.



Da der Einfluß der Stellung und der sukzessiven Einführung weiterer Hydroxylgruppen sehr schön bei den Alizarin-farbstoffen zu verfolgen ist³⁾, so soll an dieser Stelle nur kurz auf ihre Wirkungsweise eingegangen werden.

Der Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppe zur Azogruppe läßt sich bei allen Farbstoffen, welche aus einer Diazoverbindung und α - und β -Naphthol als Kupplungskomponente erhalten werden, verfolgen. Stets liefert β -Naphthol die lichtechteren Farbstoffe, welche allerdings auch meist weniger farbtief sind.

¹⁾ Bei den Triphenylmethanfarbstoffen läßt sich der Einfluß von einer oder zwei Alkylgruppen schöner verfolgen. Vgl. auch Z. angew. Chem. 22, 433 (1909).

²⁾ Wegen „DS“ siehe S. 602.

³⁾ Z. angew. Chem. 22, 1890 (1909).

		Peroxy- bildung	Farbänderung im Licht	H ₂ SO ₄ konz.
Orange I	Natriumsalz des Sulfanilsäureazo- α -Naphthols	sehr stark	dunkel blaurot	violettrot
Orange II	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo- β -Naphthols	—	—	fuchsinrot

Auch bei folgenden Farbstoffen kommt dieser Einfluß der Stellung zur Geltung, obwohl Janusblau im Gegensatz zu Diazinschwarz den im allgemeinen empfindlicheren Naphthalin-kern enthält:

		Peroxy- bildung	Farbänderung im Licht	H ₂ SO ₄ konz.
Janusblau	Safranin-azo- β -Naphthol	—	etwas heller und violetter	grün-braun
Diazinschwarz	Safranin-azo- Phenol (1:4)	stark	ausgefällt braunschwarz	moosgrün

Die günstige Wirkung der o-Stellung hängt zweifellos mit der Stärke der äußeren Bindung zwischen Auxochrom und Chromophor zusammen (vgl. Tabelle S. 605).^{1) 2)} Auch bei der Lackbildung spielt die Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Azo-gruppe eine bedeutende Rolle.³⁾

Alkylierung verbessert in einigen Fällen die Lichtechtheit, so gab z. B. Arnicagelb (Natriumsalz des Nitrosostilben-disulfonsäure-azo-phenols) eine starke Peroxyreaktion, während dies bei Diphenylchrysoin G (Natriumsalz des Nitrosostilben-disulfonsäure-azo-phenetols) in geringerem Maße der Fall war. Auch N. Woroshtzow erhielt durch Methylieren einiger Oxy-azofarbstoffe lichtechtere Produkte⁴⁾, dagegen konnte er bei 1:4-Sulfonaphthalin-azo-phenol, 1:4-Sulfonbenzol-azo- α -naphthol

¹⁾ Auch Hantzsch nimmt in neuerer Zeit bei Oxy-azofarbstoffen Bindung zwischen Auxochrom und Chromophor an (Ber. 43, 106 (1910).

²⁾ Wichtig ist hierbei außerdem, ob die Hydroxylgruppe in α - oder β -Stellung steht; in ersterem Fall ist sie stärker ionisiert, also reaktionsfähiger.

³⁾ Erdmann-Borgmannsches Patent Nr. 78 409.

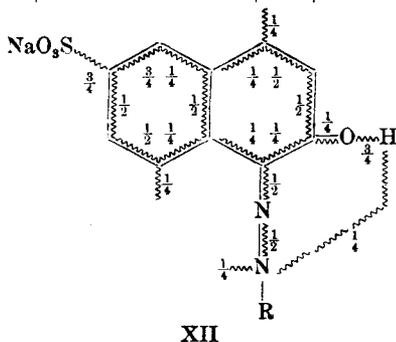
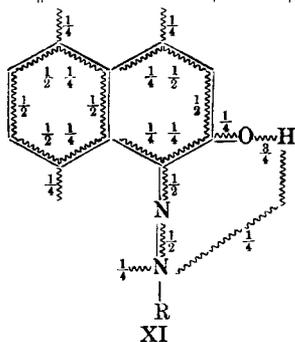
⁴⁾ Farb.-Ind. 1911, S. 169.

und 1:4-Sulfonaphthalin-azo- α -naphthol durch Methylieren keine Verbesserung der Lichtechtheit konstatieren.¹⁾

3. Die Sulfoxygruppe.

Der Eintritt einer oder mehrerer Sulfoxygruppen in ein Farbstoffmolekül wirkt im allgemeinen infolge Verstärkung der inneren oder äußeren Bindung (o- und peri-Stellung) günstig auf die Lichtechtheit der Farbstoffe ein. Die folgende Zusammenstellung gibt ein anschauliches Bild von dem Einfluß der Stellung der Sulfoxygruppen auf die Stärke der ionisierten Valenz und die damit Hand in Hand gehende größere oder geringere Lichtechtheit der Farbstoffe und läßt gleichzeitig erkennen, daß die Anzahl der Sulfoxygruppen keine große Rolle spielt.

Nr.	Farbstoff	Sulfoxy- gruppe in Stellung:	Ionisierte Valenz	Peroxyd- bildung	Farbe der Lösung ²⁾	³⁾	H ₂ SO ₄ konz.
XI	Echtrrot A	—	$\frac{1}{4}$	sehr stark	heller	II	violett
XII	Echtrrot E	6	$\frac{3}{4}$	stark	etw. heller	III	violett
XIII	Echtrrot D	3, 6	$\frac{2}{4}$	gering	dunkler	III	violett
XIV	Ponceau 6R	3, 6, 8	$\frac{1}{4}$	—	dunkler	?	violett
XV	Croceïn 3BX	8	$\frac{1}{4}$	—	etwas dunkler	III	rotviolett
XVI	Cochenillerot A	6, 8	—	—	—	IV	fuchsinrot

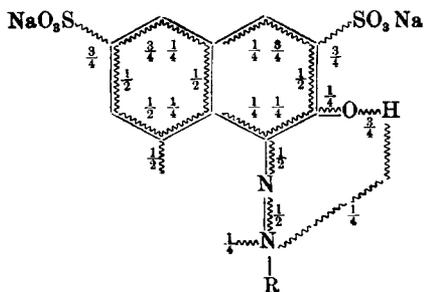


R = Naphthionsäure.

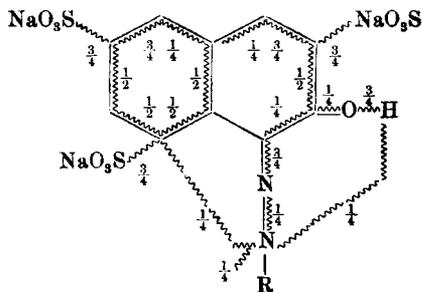
¹⁾ Centr.-Bl. 1911, I, S. 650.

²⁾ Bei der Belichtung.

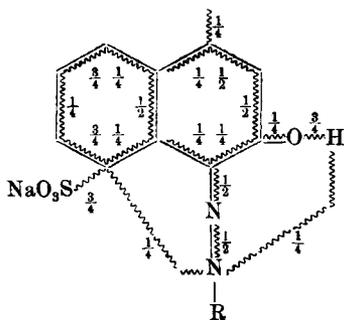
³⁾ Die römischen Ziffern geben die von Watson (a. a. O.) gefundenen Resultate an, wobei IV die beste und II die schlechteste Lichtechtheit bedeuten. Watson arbeitete mit Wollfärbungen.



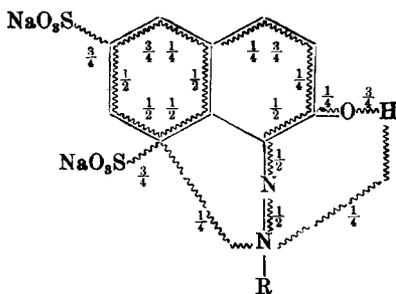
XIII



XIV



XV



XVI

Über die Formulierung dieser Farbstoffe gilt folgendes:

In Cochenillerot A (XVI) und Ponceau 6R (XIV) ist eine andere Valenzverteilung, als ich sie gewählt, nicht möglich; in Echtrot D (XIII) und Crocein 3BX (XV) könnte, wie sich leicht ausrechnen läßt, an Stelle der in der Peristellung zur Azogruppe auftretenden ionisierten Valenz, die ganze ionisierte Valenz auf die Azogruppe konzentriert sein. Da aber Farbvertiefung eintritt und der Farbstoff im Licht leichter löslich wird, halte ich die Anlagerung von Hydroxylgruppen an den mit ionisierter Valenz behafteten Kohlenstoffatomen für wahrscheinlicher. Echtrot A (XI) ist in jeder Beziehung der reaktionsfähigste der sechs Farbstoffe; die Annahme eines gesättigten Naphthalinkerns wäre daher nicht zutreffend.

Diese Versuchsreihe läßt schön erkennen, daß es nur die Bindungsverhältnisse sind, welche die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe bestimmen, und daß ein Farbstoff umso lichtempfindlicher wird, je mehr ionisierte Valenz infolge seines Baues auftreten kann. Ferner zeigen die angegebenen Belichtungs-

zahlen Watsons, daß die Nebenreaktionen auf der Faser im Vergleich zu dem Einfluß der Bindungsverhältnisse im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle spielen. Die Anzahl der Sulfoxygruppen ist nicht ausschlaggebend, wie ein Vergleich von XIV, XV und XVI lehrt.

Ebenso wie hier die Sulfoxygruppe in Peristellung zur Azogruppe die Farbstoffe infolge der durch sie ermöglichten zweiten äußeren Bindung stabilisiert, übt sie auch — worauf oben (S. 597) schon hingewiesen wurde — in o-Stellung zur Azogruppe stehend eine günstige Wirkung aus.

Dies erhellt aus einer Reihe von Patenten. So liefern z. B.¹⁾ in den Farbstoffen, welche aus diazotierter Benzyl-p-phenylendiaminmonosulfonsäure und Naphtholsulfonsäure entstehen, nur diejenigen Naphtholsulfonsäuren sehr lichtechte Farbstoffe, welche die Sulfoxygruppe in Stellung 1:3, 1:3:6 oder 1:3:6:8 enthalten.

Die günstige Wirkung der Sulfoxygruppe ist hauptsächlich ihrer lockeren Bindung an den Kern zu danken, wodurch die Möglichkeit geschaffen wird, ionisierte Valenz innerhalb und außerhalb des Naphthalinkerns abzusättigen. Durch die verstärkte innere Bindung wird der Bau des Naphthalinkerns gefestigt und der ionisierenden Wirkung des Lichtes größerer Widerstand geleistet.

4. Die Carboxylgruppe.

Eine bedeutend stärkere, die Lichtechtheit günstig beeinflussende Wirkung als die Sulfoxygruppe, übt im allgemeinen die Carboxylgruppe aus. Es kann dies an einer ganzen Reihe sehr lichtechter Farbstoffe verfolgt werden, so z. B.

Alizarin gelb GG (m-Nitranilin + Salicylsäure)

Alizarin gelb R (p-Nitranilin + Salicylsäure)

Chrom gelb D (β -Naphthylaminsulfonsäure Br + Salicylsäure)

Baumwoll gelb G (Diamidodiphenylharnstoff $\left\langle \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{Salicylsäure} \end{array} \right.$)

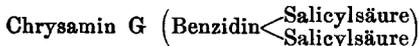
Diamant gelb R (o-Amidobenzoessäure + Salicylsäure)

Diamant gelb G (m-Amidobenzoessäure + Salicylsäure)

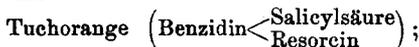
Leider standen mir aber keine guten Vergleichsfarbstoffe zur Verfügung, bei denen sukzessive der Einfluß von Stellung

¹⁾ D. R.-P. 210471 Kl. 22a (B. A. S. F.).

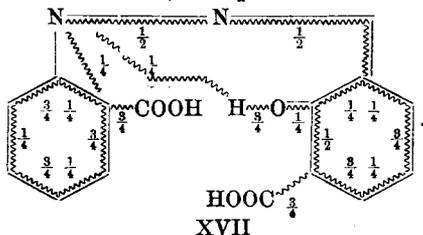
und Änderung der Bindungsverhältnisse verfolgt werden konnte. Ich muß mich daher auf folgende Beispiele beschränken:



ist lichtechter als



ferner liefert der Farbstoff aus β -Oxynaphthoesäure 2, 3 und Diazonaphthalin-1-sulfonsäure einen Farblack von bedeutend höherer Lichtechtheit als der um die Carboxylgruppe ärmere Farbstoff aus 2-Diazonaphthalin und β -Naphthol.¹⁾ Besonders lichtechte Farbstoffe gewinnt man, wenn in beiden Arylen, welche durch die Azogruppe verbunden werden, Carboxylgruppen stehen, und auch hier spielt die o-Stellung zur Azogruppe eine Rolle. Solche Farbstoffe erhält man nach dem D. R.-P. 216698 Kl. 22f. (Karl Merz) durch Kombination von o-Aminobenzoesäure mit 2,3-Naphtholcarbonsäure (XVII)



Ebenso wie bei diesem Farbstoff, haben wir bei allen besprochenen Azofarbstoffen gesehen, daß ein Farbstoff umso lichtechter wird, je weniger ionisierte Valenz er enthält, und daß bei sehr lichtechten Farbstoffen der Ausgleich der ionisierten Valenz ein vollständiger wird. Dieser Satz hat sich ganz allgemein beim Vergleich der verschiedensten Farbstoffe als zutreffend erwiesen und wir besitzen daher in der Stärke der ionisierten Valenz das Maß für die Lichtechtheit von Farbstoffen.²⁾

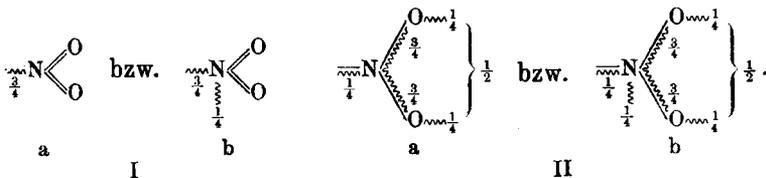
¹⁾ D. R.-P. 205 080 (Kl. 22a) M. L. u. B.).

²⁾ Daß Fluorescenz ebenfalls im Zusammenhang mit der Stärke der ionisierten Valenz steht, ist wohl anzunehmen (vgl. auch die Untersuchungen Kauffmanns), und so ist es zu verstehen, daß Pinnow bei seinen Versuchen über Prüfung organischer Substanzen auf Lichtabsorption mit Hilfe von Fluorescenzmitteln zu den gleichen Ergebnissen kam, was den Einfluß der hauptsächlichsten Substituenten auf die Lichtechtheit der Farbstoffe betrifft (Dies. Journ. 66, 265 (1902).

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die lichtabsorbierenden Radikale bei ihrem Bestreben, unter dem Einfluß des Lichtes in den gesättigten Zustand überzugehen (vgl. S. 586), die betreffenden Verbindungen durch Änderung der Valenzverteilung nicht nur reaktionsfähiger, sondern umgekehrt auch stabiler machen können. Letzteres ist bei Farbstoffen aber nur möglich, solange sie noch nicht in den gesättigten Zustand übergegangen sind, da hiermit ja Vernichtung der Farbe verbunden ist (S. 582). Untersuchungen bei Farbstoffen liegen in dieser Richtung noch nicht vor, dagegen hat Friedländer¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß die Bromierung von Nitrozimtsäure im Sonnenlicht versagte, während sie im Dunkeln glatt von statten ging (s. w. u.).

Die Nitrogruppe.

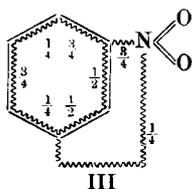
Die Nitrogruppe beansprucht zweifellos ein ganz besonderes Interesse, denn sie beeinflußt nicht nur die Bindungsverhältnisse und andere Substituenten je nach den Bedingungen ganz verschieden, sondern vermag auch infolge ihres auxochromen und chromophoren Charakters einer Verbindung im Licht ganz andere Eigenschaften zu verleihen als im Dunkeln. Überblickt man die Reaktionsfähigkeit und Bindungsverhältnisse der Nitroverbindungen, so zeigt sich ganz deutlich, daß die Nitrogruppe je nach der Konstitution der betreffenden Verbindung und äußeren Einflüssen in zwei vorherrschenden Formen auftritt, einmal locker gebunden und nicht reaktionsfähig, (I) das andere Mal fest gebunden und sehr reaktionsfähig II.)²⁾



¹⁾ Ber. 13, 2257 (1880).

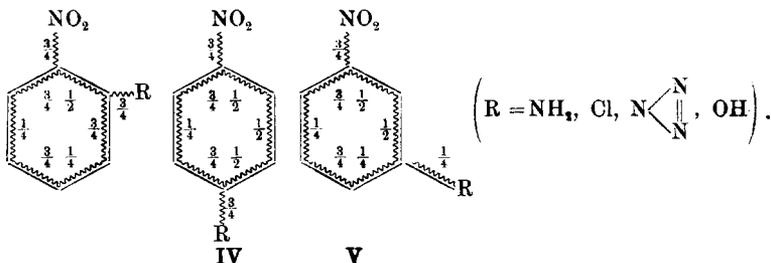
²⁾ Die Nitrogruppe scheint stets mit mehr oder weniger als einer Valenz an Kohlenstoff gebunden zu sein, nie genau mit einer, denn bei Tetranitromethan, wo eine solche Bindung mit einer Valenz zu erwarten war, ist es nicht der Fall. Tetranitromethan ist sehr additionsfähig, es

Ob den Formeln a oder b der Vorzug zu geben ist, ob also der Stickstoff ebenso wie bei der Amidogruppe (vgl. S. 571) den Grenzzustand der 5-Wertigkeit nicht erreicht, oder ob ionisierte Valenz am Stickstoff vorhanden ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Das experimentelle Verhalten spricht für Formel a, welche im folgenden deshalb auch stets zugrunde gelegt ist; im übrigen ist es aber auch möglich, daß ionisierte Valenz am Stickstoff vorhanden ist und diese sich gegen die in m-Stellung auftretende ionisierte Valenz ab-sättigt (III).



Diese äußere Bindung müßte dann zuerst bei der Reaktion gespalten werden. Wie aber schon hervorgehoben, das experimentelle Verhalten spricht im allgemeinen nicht für eine solche Bindung.

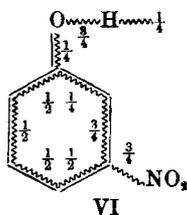
1. Formel I entspricht der locker gebundenen, nicht reaktionsfähigen Form, wie sie in den sogenannten „wahren“ Nitroverbindungen enthalten ist; sie orientiert nach meta (vgl. Formel III und S. 573) und stabilisiert durch Verstärkung der inneren Bindung den Kern (S. 577); sie wirkt lockernd auf Substituenten, welche in o- und p-Stellung stehen (IV), festigend dagegen auf Substituenten in m-Stellung (V).



muß also die stark gebundene Nitrogruppe enthalten; ferner spaltet es leicht eine Nitrogruppe ab, es muß daher auch die schwach gebundene enthalten; letzteres ist natürlich die indirekte Folge der stark gebundenen Gruppe, da die Tetravalenz des Kohlenstoffs gewahrt bleiben muß.

Der lockernde Einfluß der Nitrogruppe macht sich z. B. bei den o- und p-Nitranilinen und o- und p-Chlornitrobenzol geltend, in denen die Amidogruppe bzw. Chlor leicht durch Hydroxyl ersetzt wird; bei den meta-Verbindungen (V) ist dies nicht der Fall. Ferner spalten aromatische Azoimide Stickstoffwasserstoffsäure ab, wenn eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung steht (entsp. IV), nicht dagegen, falls die Nitrogruppe in meta-Stellung steht (V) oder wenn der Phenylrest überhaupt keine Nitrogruppe enthält.¹⁾ Also nur wenn die Azoimido-Gruppe infolge ihrer Stellung zur Nitrogruppe gelockert ist, wird sie abgespalten, was ja aus Formel IV ohne weiteres verständlich ist.

Die stärkere Bindung der Substituenten in m-Stellung (V) zur Nitrogruppe macht sich ebenfalls bei den Nitrophenolen geltend. Nur m-Nitrophenol verbindet sich mit Anilin; die o- und p-Verbindungen geben dagegen keine Additionsverbindungen, denn nur im ersteren Fall ist infolge der stärkeren Bindung der Hydroxylgruppe an den Kern der Wasserstoff ionisiert (VI) (s. auch S. 571).



Bei den Nitranilinen wird ganz entsprechend nur bei den o- und p-Verbindungen der basische Charakter der Amidogruppe geschwächt, nicht dagegen bei der m-Verbindung (vgl. weiter unten).

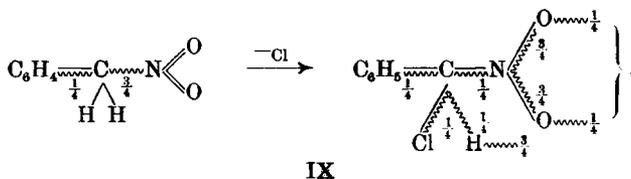
Die Beeinflussung der Bindungsverhältnisse und damit der Reaktionsfähigkeit anderer — außer der Nitrogruppe — im Molekül befindlicher Substituenten kommt auch bei den Nitroparaffinen zum Ausdruck, in denen die Wasserstoffatome, welche am gleichen Kohlenstoffatom wie die Nitrogruppe haften,

¹⁾ Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. 25, 3342 (1892).

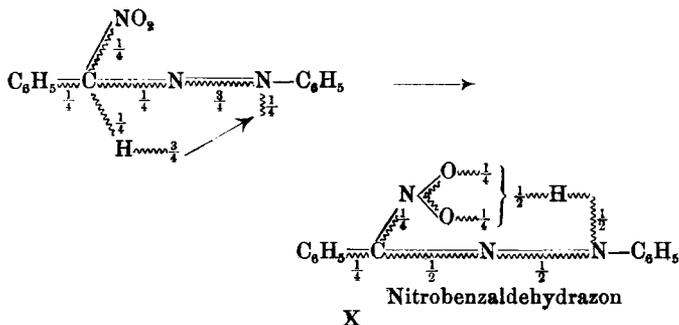
mit Diazoniumsalzen usw. Es handelt sich hier um eine Influenzwirkung durch OH^- , Cl^- usw. -Ionen auf den Wasserstoff, ganz analog der auf S. 578 beschriebenen Influenzwirkung auf das nicht ionisierte Triphenylmethylchlorid.

a) Salzbildung durch $\text{Na}^+ \text{OH}^-$ entsprechend Formel VIII; der ionisierte Wasserstoff wird durch Na ersetzt.

b) Beim Chlorieren wird durch Eintritt des stark gebundenen Chlors auch das zweite Wasserstoffatom gelockert und man erhält eine starke, beständige Säure¹⁾ (IX):



c) Ganz entsprechend vollzieht sich die Kupplung mit Diazoniumsalzen; infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit lagert sich das Kupplungsprodukt um (X)²⁾:



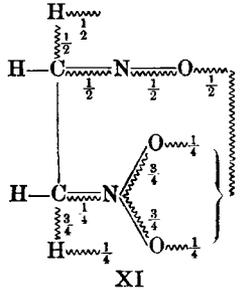
Das Nitrobenzaldehydrazon ist rotbraun und löslich in Alkali, was in der Formel zum Ausdruck kommt.

2. Ebenso wie bei diesen Beispielen durch Lockerung eines Wasserstoffatoms die Nitrogruppe infolge Ausgleichs der Bindungen in ihre festgebundene, reaktionsfähige Form übergeht, so kann natürlich auch umgekehrt die auf bestimmtem Wege „aktivierte“ Nitrogruppe (II) infolge ihrer festen Bindung an das benachbarte Kohlenstoffatom den Wasserstoff lockern

¹⁾ Weyl, Methoden der organ. Chemie S. 1178.

²⁾ A. a. O. S. 1180.

und mithin reaktionsfähig machen. Eine solche Aktivierung der Nitrogruppe finden wir bei der Methazonsäure, in welcher die Nitrogruppe durch intermolekulare Influenzwirkung der ungesättigten und energiereichen Nitrosogruppe aktiviert und somit in die reaktionsfähige Form II übergeführt wird. Die Methazonsäure¹⁾ reagiert im Gegensatz zu den meisten Nitroparaffinen sauer, was auch nach ihrer Konstitution (XI) zu erwarten ist, da sie zwei locker gebundene Wasserstoffatome enthält.



Die Richtigkeit dieser Formulierung kommt sehr schön bei der Einwirkung von Thionylchlorid²⁾ zur Geltung, denn es wird der stärker ionisierte Wasserstoff, welcher an dem der Nitrosogruppe benachbarten Kohlenstoffatom haftet, durch Chlor ersetzt. Nach der Isonitrosoformel³⁾ ist dieser Reaktionsverlauf nicht ohne weiteres ersichtlich, ebensowenig der Grund, warum Methazonsäure auch als Säure beständig ist. Indem wir also die Bindungsverhältnisse streng in Betracht ziehen, bekommen wir ungezwungen ein klares Bild der Reaktionsmöglichkeiten der betreffenden Verbindung. Ein Grund für die Zwischenbildung von Isonitrosokörpern bei diesen Reaktionen ist meist nicht recht einzusehen, ganz abgesehen davon, daß dieser Annahme erhebliche Bedenken gegenüberstehen.⁴⁾ — Die intermolekulare Aktivierung der Nitrogruppe kommt besonders in der aromatischen Reihe zur Geltung und zwar sind es in erster Linie energiereiche Substituenten in o-Stellung, welche die Nitrogruppe zu influenzieren und eine intermolekulare

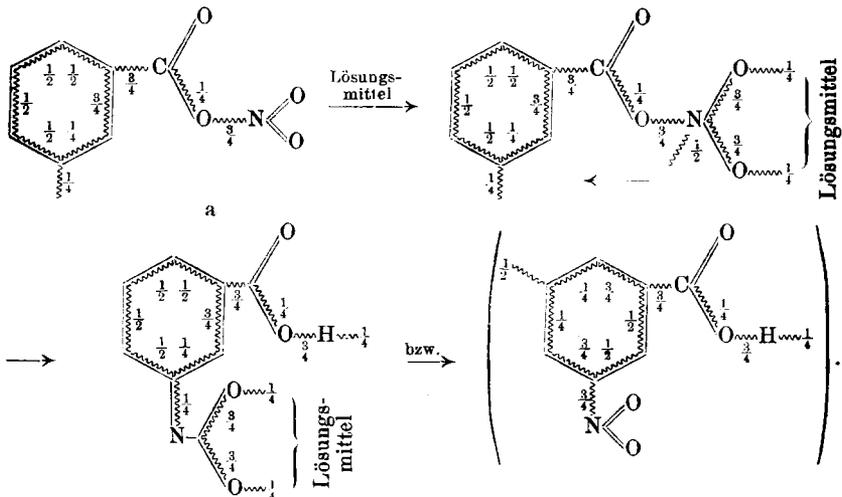
¹⁾ Weyl, Methoden der organischen Chemie 1910 S. 1175.

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Baly, J. Chem. Soc. 97, 571 (1910). Kauffmann, Ber. 39, 1964 1906. Kauffmann kommt übrigens auf anderm Wege zu einer ganz ähnlichen Auffassung der Konstitutionsverhältnisse.

Additionsverbindung zu bilden vermögen (s. w. u.). Infolge dieser intermolekularen Additionsverbindung kommt bei der in o-Stellung zu einem energiereichen Substituenten stehenden Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit meist viel weniger zur Geltung als bei der entsprechenden p-Verbindung (vgl. S. 621) — Ein Beispiel für die Aktivierung der Nitrogruppe durch einen reaktionsfähigen Körper, gleichzeitig für die indirekte Beeinflussung von Wasserstoffatomen, welche gelockert und so reaktionsfähig werden, bietet die Anlagerung von Benzaldehyd an Nitromethan und darauffolgende Kondensation zu ω -Nitrostyrol¹⁾. — Die Möglichkeit, die Nitrogruppe durch reaktionsfähige Körper zu aktivieren (Überführung in Formel II), macht den großen Einfluß verständlich, welchen Lösungsmittel auf die Reaktionsfähigkeit von Nitrokörpern ausüben.²⁾ — Ein für die Natur der Nitrogruppe instruktives und interessantes Verhalten zeigt Benzoylnitrat. In verschiedenen Lösungsmitteln lagert es sich leicht in m-Nitrobenzoesäure um³⁾, was aus Formel XII ohne weiteres verständlich ist:



¹⁾ Weyl, Methoden usw. S. 1185.

²⁾ Hierauf beruht es auch, daß das Absorptionsspektrum nicht allein von der Natur der gelösten Verbindung, sondern auch von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig ist.

³⁾ Weyl, Methoden usw. S. 1149.

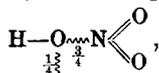
⁴⁾ Wegen Bindung der Carboxylgruppe s. S. 574.

Ferner läßt Formel XIIa erkennen, warum diese Verbindung in so hervorragendem Maße zum Nitrieren geeignet ist, denn sie enthält die locker gebundene und nicht oxydierend wirkende Nitrogruppe. Nun werden aber energiereiche, Körper, z. B. Benzaldehyd, in einzelnen Fällen oxydiert; dieses Verhalten ist jedoch nach dem oben Gesagten leicht erklärlich: der reaktionsfähige Aldehyd „weckt“ die Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe, wodurch diese nun ihrerseits in ihre reaktionsfähige Form (II) übergeht und oxydierend auf den Aldehyd wirkt. Wird dagegen die Reaktionsfähigkeit des Aldehyds herabgesetzt, z. B. durch Cyanhydrinbildung, so findet keine Oxydation statt, sondern es entsteht glatt die Nitroverbindung.¹⁾

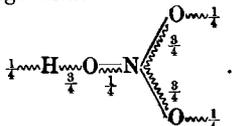
Nitroverbindungen im Licht.

3. Die dritte Möglichkeit (vgl. S. 612), die stabile Nitrogruppe in die reaktionsfähige Form (II) überzuführen, besteht in der Zuführung von Energie, z. B. Licht. So wird Nitrobenzol bei der Belichtung so reaktionsfähig und erhält so stark oxydierende Eigenschaften, daß es in alkoholischer Lösung zu Anilin reduziert wird. Belichtet man es ohne Lösungsmittel und Gegenwart von Luft, so findet eine sehr starke Peroxydbildung statt. Ein klassisches Beispiel für die Steigerung der Reaktionsfähigkeit und die oxydierende Wir-

¹⁾ Oben wurde schon hervorgehoben, wie es auch dieses Beispiel wieder gezeigt hat, daß die locker gebundene Nitrogruppe nitrierend, die festgebundene dagegen in erster Linie oxydierend wirkt. Dieses Verhalten wirft ein Licht auf die Konstitution der Salpetersäure beim Nitrieren und Oxydieren. Im ersten Fall haben wir die locker gebundene Nitrogruppe anzunehmen, wie es folgender Konstitution entspricht

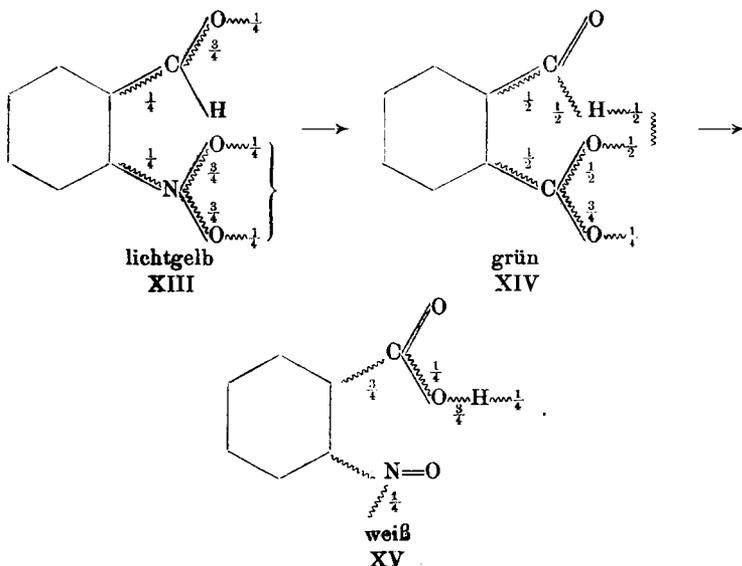


im letzteren Fall die festgebundene:



Letztere Formel macht es verständlich, daß die oxydierenden Eigenschaften hauptsächlich in Gegenwart von Wasser zur Geltung kommen, während erstere Formel erkennen läßt, in welcher Weise beim Nitrieren die Nitrogruppe unter Wasseraustritt in das Molekül eintritt.

kung der Nitrogruppe im Licht ist der von Ciamician und Silber¹⁾ aufgefundene Übergang von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoessäure.

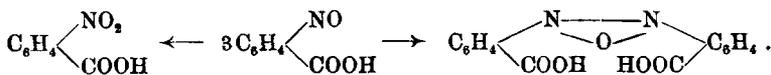


Die lichtgelben Krystalle von *o*-Nitrobenzaldehyd (XIII) werden bei der Belichtung zuerst undurchsichtig und grünlich, dann weiß. Die Formeln XIII—XV lassen die Reaktionsfolge erkennen. Die ungesättigte Aldehydgruppe hat die Nitrogruppe intermolekular influenziert (XIII); durch Belichtung wird die Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe und durch Verschiebung der Bindungsverhältnisse diejenige der Aldehydgruppe gesteigert, gleichzeitig sucht das Chromophor CO entsprechend meinen früheren Ausführungen (vgl. S. 584 ff.) in den gesättigten Zustand überzugehen²⁾, wodurch das Wasserstoffatom gelockert wird (XIV) und nun leicht der Oxydation durch die sehr reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe zugänglich ist. Die grüne Farbe bzw. die Farbvertiefung ergibt sich aus den Bindungsverhältnissen. Hat die Oxydation zur Säure stattgefunden, so „polari-

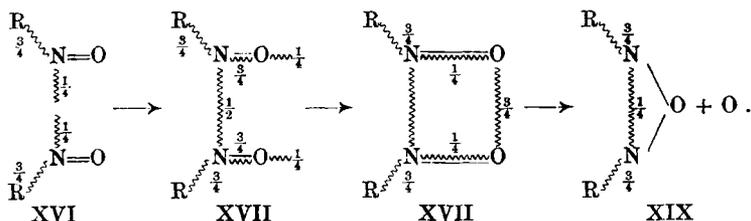
¹⁾ Ber. 34, 2040 (1901); 35, 1080 (1902); vgl. auch Sack und Hilpert, Ber. 37, 3425 (1904); Bamberger, Ann. Chem. 371, 319 (1910).

²⁾ In Gegenwart von Alkohol lagert sich dieser als erste Reaktionsstufe an das Carbonyl an (Bamberger, Ann. Chem. 371, 319 (1910).

siert¹⁾ die Carboxylgruppe das Molekül. Der infolge dieser Bindungsverhältnisse ungesättigte Charakter der Nitrosogruppe (am Stickstoff!) kommt bei weiterer Belichtung zur Geltung, indem sich zwei Moleküle o-Nitroso-benzoesäure vereinigen, während ein drittes Molekül zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert wird.²⁾



Folgende Formulierung wird diesen Reaktionsverlauf noch klarer erkennen lassen:



R ist der Rest der o-Nitroso-benzoesäure. Infolge der ionisierten Valenz am Stickstoff suchen sich zwei Moleküle zu vereinigen (XVI); je stärker dann die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen wird, umso reaktionsfähiger wird der Sauerstoff (XVII), es bildet sich eine superoxydartige Verbindung (XVIII), welche oxydierend auf ein drittes Molekül o-Nitrosobenzoesäure wirkt, indem sie selbst in einen Azoxykörper übergeht (XIX).

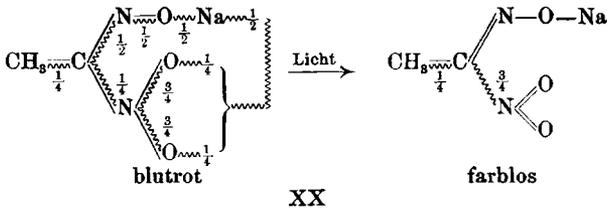
Eine solche intermolekulare Addition, besonders unter dem Einfluß des Lichtes (vgl. auch weiter unten), welche im Vorstehenden zu einer intermolekularen Oxydations-Reduktion³⁾ führte, kann für die Lichteinheit von großem Nutzen sein (s. unten). — Die Frage, ob die Nitrogruppe stets durch Belichtung aktiviert oder ob sie manchmal nicht beeinflusst wird, ob endlich die reaktionsfähige Form in die stabile überzugehen

¹⁾ Unter „polarisieren“ verstehe ich die Fähigkeit eines Substituenten, die Bedingungsverhältnisse eines Moleküls zu bestimmen.

²⁾ Ber. 35, 1992 (1902); Ann. Chem. 371, 223 (1910).

³⁾ Ein weiteres Beispiel einer solchen photochemischen intermolekularen Oxydation-Reduktion von o-Nitrokörpern ist der von Sachs und Kempf (Ber. 35, 2707, 3302, 4374 (1903) beobachtete Übergang von Nitrobenzylidenanilin in Nitrosobenzalsäureanilid.

vermag, wie wir es bei den übrigen Auxochromen gesehen haben, kann noch nicht entschieden werden. Die überwiegende Anzahl der Beobachtungen spricht allerdings dafür, die Frage in ersterem Sinn zu entscheiden, andererseits liegt eine Beobachtung vor, welche es auch nicht ausschließt, daß die Nitrogruppe ihre Reaktionsfähigkeit durch Belichtung verlieren kann. Die Erythronitrolate (blutrot gefärbt) gehen nämlich am Licht (oder durch Erwärmen) in ihre isomeren farblosen Salze über¹⁾ (XX).

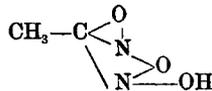


Außer der lichtabsorbierenden Nitrogruppe handelt es sich bei dieser Verbindung allerdings noch um die stark chromophore Gruppe $\text{C}=\text{N}$, so daß es sehr wohl möglich ist, daß das Sättigungsbestreben dieser Gruppe stärker ist als die Tendenz der Nitrogruppe, in dem ungesättigten Zustand zu verharren, bzw. stärker aktiv zu werden; die Sättigung der Gruppe $\text{>C}=\text{N}$ — hat durch Änderung der Stärke der Bindungen das Auftreten der locker gebundenen Nitrogruppe zufolge. Die Konstitution des ionisierten und nicht ionisierten Salzes der Nitrolsäure (XX), wie sie sich nach meinen obigen Ausführungen ergibt, steht aufs beste mit dem Verhalten dieser merkwürdigen Verbindung in Übereinstimmung.²⁾ Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht nämlich salpetrige Säure und Acethydroxamsäure (XXI), welche beim Behandeln mit stärkerer Säure in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt.³⁾

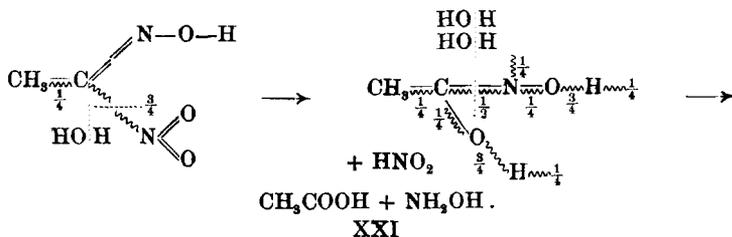
¹⁾ Ber. **31**, 2854 (1898).

²⁾ Vgl. Wieland, Ber. **42**, 816 (1909).

³⁾ Aus der Formel von Wieland

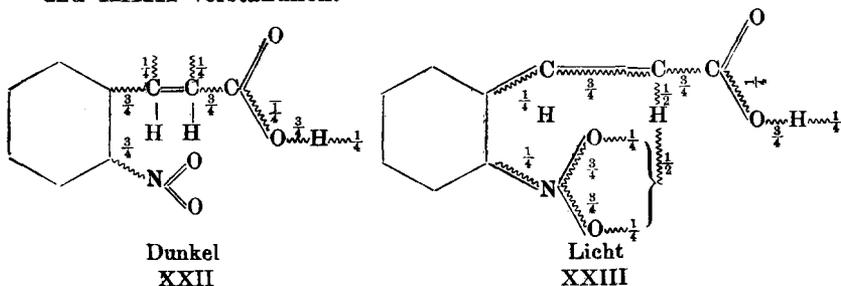


läßt sich dieser Zerfall nicht erklären.



In den meisten Fällen jedoch wird die Nitrogruppe im Licht reaktionsfähiger. Je nach ihrer Stellung kann sie dann die betreffenden Verbindungen verschieden beeinflussen, und zwar ist ihr Einfluß, wenn es sich im Dunkeln um die stabile Form (I) handelt, im Licht gerade der entgegengesetzte wie im Dunkeln.

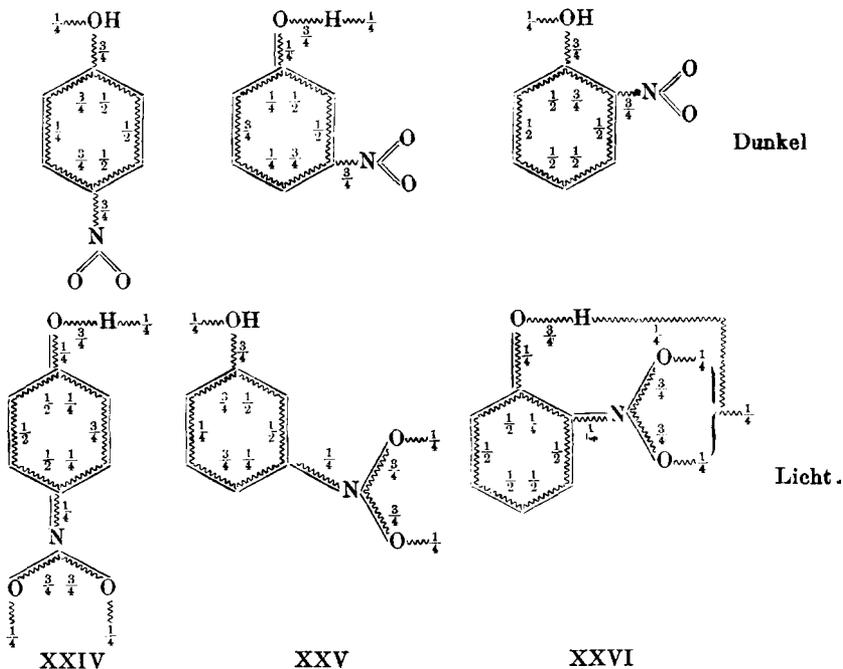
Das älteste diesbezügliche Beispiel dürfte die Bromierung von o-Nitrozimtsäure im Licht und im Dunkeln sein.¹⁾ Während das Dibromid im Dunkeln leicht zu erhalten ist, findet im Licht keine Aufnahme von Brom statt. Die geringe Reaktionsfähigkeit im Licht wird bei einem Vergleich von Formel XXII und XXIII verständlich.



Die reaktionshemmende Wirkung des Lichtes ist also eine indirekte durch Verschiebung der Bindungsverhältnisse infolge Reaktionssteigerung der Nitrogruppe. Während im Dunkeln an der Kohlenstoffdoppelbindung ionisierte Valenz vorhanden ist, ist dies im Licht nicht mehr der Fall.

Dieses infolge ihrer auxochromen Eigenschaften im Licht und im Dunkeln entgegengesetzte Verhalten der Nitrogruppe möge noch an einem einfachen Beispiel, an o-, m-, p-Nitrophenol erläutert werden.

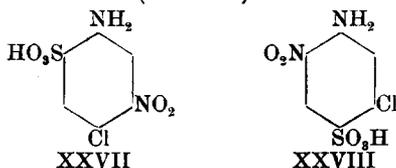
¹⁾ Friedländer, Ber. 13, 2257 (1880).



Während, wie schon auf S. 610 hervorgehoben, im „Dunkeln“ nur die meta-Verbindung (XXV) befähigt ist, Additionsreaktionen zu geben, ist diese Verbindung im Licht nicht reaktionsfähig, die im Licht gelockerte Hydroxylgruppe macht sich auch — trotz der Reaktionssteigerung der Nitrogruppe — durch Aufhellung der Farbe geltend; da die Lockerung der Hydroxylgruppe die Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe hemmt (was aus der Formel allerdings nicht zu ersehen ist, da ich keine kleineren Bruchteile als Viertel anwende), so erhält man bei der Belichtung in Gegenwart von Luft eine sehr viel geringere Peroxydbildung an der Nitrogruppe als bei Nitrobenzol. o- und p-Nitrophenol (XXIV und XVI) sind im Gegensatz zum Dunkeln (vgl. S. 610 und obige Formeln) im Licht sehr reaktionsfähig. Dabei zeigt aber die o- und p-Verbindung ein grundverschiedenes Verhalten; während die p-Verbindung (XXIV) eine sehr starke Reaktion auf Peroxyde gibt, ist dies bei der o-Verbindung (XXVI) nicht der Fall; die Reaktionssteigerung der letzteren (XXVI) äußert sich

in einem sehr starken Dunklerwerden, was auf intermolekulare Addition infolge der benachbarten Stellung zurückzuführen ist (vgl. Kapitel über Farbentstehung und die obigen Beispiele über die Nitrogruppe in o-Stellung). Trotz der Reaktionssteigerung im Licht kann also die Nitrogruppe in o-Stellung infolge dieser intermolekularen Addition günstig wirken (vgl. auch o-Nitro-azo-farbstoffe).

Diese soeben geschilderten Verhältnisse dürfen nicht außer acht gelassen werden, wenn man ein klares Bild der Wirkungsweise der Nitrogruppe in Farbstoffen im Licht und im Dunkeln erhalten will. So wird z. B. nach dem Obigen ein Azofarbstoff, welcher durch Diazotieren von m-Nitranilin erhalten ist, im Licht zersetzlicher sein, als der entsprechende Farbstoff ohne Nitrogruppe. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Ergebnisse von Pinnow¹⁾ zeigen. Ferner ist ganz entsprechend der Farbstoff aus 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfonsäure (XXVII) und β -Naphthol sehr lichtunecht, während der isomere aus 3-Chlor-6-nitranilin-4-sulfonsäure (XXVIII) sehr echt ist.²⁾



Bei letzterem wirkt außerdem die in m-Stellung zur reaktionsfähigen Nitrogruppe stehende Sulfoxygruppe (vgl. 569) und die starke Brückenbindung zwischen o-Nitrogruppe und Azogruppe günstig. Noch eine ganze Reihe von Farbstoffen, bei denen die Nitrogruppe in o-Stellung zur Azogruppe im Licht stabilisierend auf den Farbstoff wirkt, könnte hier genannt werden.³⁾ — Oben (S. 610) wurde schon hervorgehoben, daß die Nitrogruppe nur in o- und p-Stellung zur Amidogruppe schwächend auf deren basischen Charakter einwirkt, nicht dagegen in meta-Stellung⁴⁾ (vgl. Formel IV u. V). Bei Farbstoffen, welche diese beiden Gruppen enthalten, waren die Bindungs-

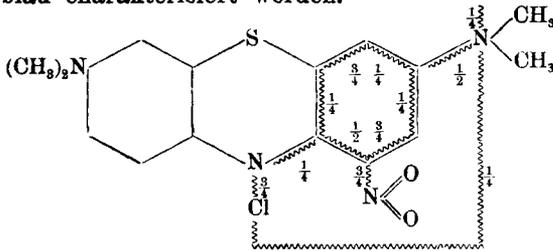
¹⁾ Dies. Journ. 66, 265 (1902).

²⁾ D. R. P. (B) 204 574 Kl. 22 a.

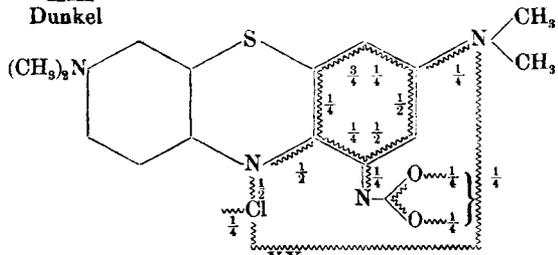
³⁾ Vgl. u. a. das D. R. P. (B) 49357, Kl. 22 a; (B) 51248, Kl. 22 a; (B) 212594, Kl. 22 E; (By) 210964, Kl. 22 a; (By) 210597, Kl. 22 a.

⁴⁾ Die Absorptionskurve von m-Nitranilin gleicht derjenigen von Anilin, dagegen ist die Kurve von p-Nitranilin ganz verschieden. (Vgl. Baly, J. Chem. Soc. 97, 571 (1910).

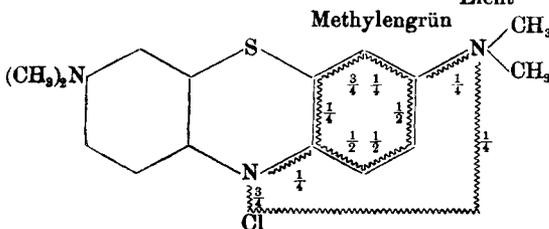
verhältnisse im Licht und Dunkel entsprechend Formel XXIV und XXVI zu erwarten. Da geeignete Azofarbstoffe jedoch nicht zur Verfügung standen, möge der Einfluß der Nitrogruppe in m-Stellung zur Amidogruppe bei Methylengrün und Methylenblau charakterisiert werden.



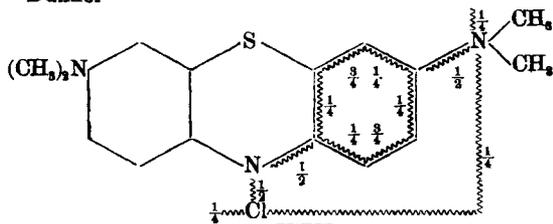
XIX
Dunkel



XX
Licht



XXI
Dunkel



XXII
Licht

Methylenblau

Unter Zugrundelegung dieser Formeln war vorauszusehen, daß Methylengrün im Dunkeln durch Oxydationsmittel z. B. Chlorkalk, leichter angegriffen wird, als Methyleneblau, daß dagegen die Lichtechtheit bei Methylengrün besser ist, als bei Methyleneblau, denn in ersterem Fall ist bei XIX, in letzterem bei XXII ionisierte Valenz an der Amidogruppe vorhanden. Dieser aus den Bindungsverhältnissen gefolgerte Schluß erwies sich in der Tat als zutreffend; während nämlich Methylengrün durch Chlorkalklösung von 1° Bé schnell zerstört wurde, blieb Methyleneblau bei dieser Behandlung unverändert; Methylengrün ist dagegen entschieden lichtechter als Methyleneblau. Das Auftreten der ionisierten Valenz ergibt sich aus der intermolekularen Valenzverteilung. Beim Belichten strebt der Stickstoff der Amidogruppe der fünfwertigen Form zu (vgl. S. 586); er sucht sich mit dem peroxyartigen Sauerstoff zu vereinigen; diese Peroxybildung konnte bei Methyleneblau nachgewiesen werden. Bei Methylengrün geht gleichzeitig die Nitrogruppe in die reaktionsfähige Form (II) über und hat mithin das Bestreben, die Bindung Amidogruppe—Kern zu lockern. Die Folge wird ein Gleichgewicht dieser beiden entgegengesetzten Bestrebungen sein, welchem Umstand der Farbstoff seine höhere Lichtechtheit gegenüber Methylenebau verdankt.

Wie wir im vorstehenden gesehen haben, kann auch die im Licht reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe (entspr. Formel II) günstig auf die Lichtechtheit der Farbstoffe wirken; dabei darf aber nicht außeracht gelassen werden, daß die reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe in irgend einer Form zur Geltung kommen wird; hat sie die Möglichkeit, ihre ionisierte Valenz am Chromophor oder Auxochrom abzusättigen, so wird der Farbstoff stabilisiert werden, wie wir es bei den o-Nitro-azofarbstoffen sahen; ist dagegen diese Möglichkeit nicht vorhanden, so wird sie mit dem Sauerstoff der Luft ein Peroxyd bilden (vgl. Nitrophenol S. 621). Wenn durch diese Peroxydbildung der Farbstoff auch nicht zerstört wird¹⁾ so können diese Farbstoffperoxyde doch schädlich auf die Faser wirken;

¹⁾ Bei Nitrofarbstoffen habe ich im allgemeinen eine sehr große Stabilität der Farbstoffperoxyde beobachtet. Vgl. auch Z. f. angew. Ch. 23, 820 (1910).

bei Wolle wird sich diese korrodierende Wirkung naturgemäß *weniger bemerkbar machen als bei Baumwolle.*

Das wichtigste Ergebnis dieses Kapitels ist zweifellos die Feststellung der Tatsache, die an verschiedenen Beispielen erläutert wurde, daß die Nitrogruppe infolge ihres auxochromen und chromophoren Charakters einen Farbstoff im Licht in anderer Richtung beeinflußt als im Dunkeln. Aus der verschiedenen Wirkungsweise der Nitrogruppe erklären sich auch die Mißerfolge Watsons (a. a. O), welcher sich vergeblich bemühte, den vielfach beobachteten stabilisierenden Einfluß¹⁾ der Nitrogruppe zur Herstellung lichtechter Farbstoffe nutzbar zu machen.

Zur Theorie der Küpenfärbungen;

von

Kurt Gebhard.

Die Beobachtung von Binz und Mandowsky²⁾, daß der auf Baumwolle ausgefärbte Indigo seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumalkoholat verliert, veranlaßt mich, über das schon vor einiger Zeit beobachtete verschiedene Verhalten von Helindongelb 3GN auf der Faser und in Substanz zu berichten und dieses Verhalten klarzustellen. Die Reaktionsfähigkeit von Helindongelb 3GN (M.) (2,2'-Dianthrachinonylharnstoff) wird allerdings nicht wie bei Indigo herabgesetzt, sondern gesteigert; trotzdem kommt man auch in diesem Fall zu dem gleichen Ergebnis, zu dem Binz und Mandowsky bei Indigofärbungen gelangten, daß nämlich der Farbstoff nicht nur durch mechanische Einlagerung mit der Faser verbunden ist, sondern daß eine innige Bindung zwischen Farbstoff und Faser stattgefunden haben muß. Unter Zugrundelegung meiner früheren Ausführungen über den Farbstoffcharakter einer Verbindung³⁾ läßt sich nun gerade bei Helindon-

¹⁾ Vgl. auch die Versuche Kauffmanns mit Teslaströmen.

²⁾ Ber. 44, 1225 (1911).

³⁾ Dieses Journal S. 582 ff.