

Verdens første syntetiske farvestof – Mauvein fylder 150 år

Englænderen William Henry Perkin var den første, der startede en egentlig industriel produktion af et syntetisk farvestof – det lyslilla mauvein

Af Carl Th. Pedersen, Kemisk Institut, Syddansk Universitet Odense



Figur 1. Justus Liebig's øvelseslaboratorium ved universitetet i Giessen 1842. Herren yderst til højre med den høje hat er August Hofmann (Litografi af Tauschold og Ritgen).

I påsken marts 1856 var den 18-årige William Henry Perkin, der havde et privat laboratorium hjemme hos sine forældre, beskæftiget med at finde en syntese af quinin. Et stof England med sine mange tropiske kolonier havde hårdt brug for til behandling af



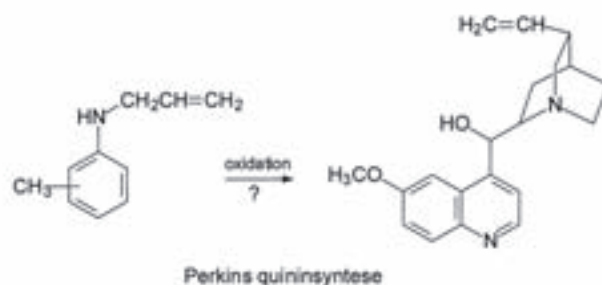
malaria [1]. Projektet var foreslået af August Wilhelm Hofmann, som han var forskningsassistent hos ved The Royal College of Chemistry i London. Hofmann var student af Justus von Liebig i Giessen. Som vi senere skal se, lykkedes syntesen af quinin ikke; men verdens første syntetiske farvestof så i stedet dagens lys. Det blev ikke blot begyndelsen til en blomstrende farvestofindustri

Figur 2. Wilhelm Henry Perkin 1838-1907 (Education in Chemistry).

både i England og i Tyskland; men det blev også startskuddet til hele den kemiske industri.

»Syntese af quinin«

Perkins ide til syntesen af quinin var simpel og måske naiv set med nutidige øjne. Quinin har elementarsammensætningen $C_{20}H_{24}N_2O_2$, og det var i det store og hele, hvad man vidste om quinins struktur. Han besluttede sig derfor for at forsøge en oxidativ dimerisering af *N*-allyltoluidin (*N*-allylmethylanilin) $C_{10}H_{13}N$ [2].



Han oxiderede *N*-allyltoluidinsulfat, som fortrinsvis var *p*-forbindelsen, med kaliumdichromat og fik et brunsort bundfald, men intet quinin. For at undersøge reaktionen nærmere gentog han den med aniliniumsulfat og fik denne gang et sortviolet bundfald. Ved at ekstrahere dette med ethanol fik han en purpurfarvet opløsning, hvorfra han isolerede et lyslilla stof [3].

Farvning af tekstiler med naturligt forekommende farvestoffer som indigo, krap og purpur var på det tidspunkt en blomstrende industri i England. Perkin forsøgte derfor at farve et stykke silke med sin nye forbindelse, som han kaldte mauve. Forsøget blev en stor succes. Han sendte et stykke farvet silke til et farveri i Skotland, hvor de blev meget begejstrede for den strålende intensive farve og farvens holdbarhed. Holdbarheden var et stort problem med de naturlige farvestoffer. ▶

alflow®

Dockweiler
- pharmerør og fittings

Tel. +45 7096 2130
alflow.dk

**Rietschle
Thomas**

Vakuumpumper
Lavtryksskubberer
Sidekanalblæsere

www.rtpumps.dk
e-mail: rtpumpsdk@rtpumps.com
+45 59 44 40 50

SKANLAB

Retsch®
Solutions in Milling & Sieving

www.skanlab.com
retsch@skanlab.com

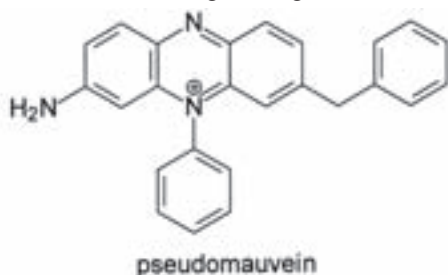


Figur 3. Tekstiler farvet med mauvein: bomuld, (venstre) (*Chemistry in Britain*), silke (midten) (*Education in Chemistry*), uld (højre) (*H. Schweppe: Handbuch der Naturfarbstoffe*).

Anilin var allerede blevet syntetiseret ud fra indigo ved destillation med natriumhydroxid. Hofmann havde imidlertid tidligere vist, at den således fremstillede anilin var identisk med en basisk forbindelse, man kunne få ved destillation af kultjære. Man havde også vist, at man kunne nitrere benzen, som man også fik fra kultjære, og reducere den dannede nitrobenzen til anilin. Den sidste fremgangsmåde blev anvendt af Perkin. Dette skulle vise sig at være af stor betydning for syntesen af mauvein. Perkin konstaterede nemlig senere, at man fik et langt bedre og mere strålende farvestof ud fra rå anilin fremstillet på denne måde end fra anilin fremstillet ud fra indigo.

Strukturen af mauvein

Perkin forsøgte senere at finde strukturen af pseudomauvein, som man fik fra ren anilin ved oxidation. Han fandt ud af, at den var afledt af en base med formelen $C_{24}H_{20}N_4$ [4]. Man var allerede på det tidspunkt god til at lave elementaranalyser, det kneb mere med at interpretare dem. Perkin var klar over, at hans mauvein var en blanding og forestillede sig, at det var en blanding af pseudomauvein og en trimethylforbindelse, som på en eller anden måde var afledt af *p*-toluidin og anilin. Strukturen af pseudomauvein blev endeligt fastlagt i årene 1888-96 [5].



Af forskellige besynderlige årsager blev nedenstående struktur **1** for mauvein imidlertid accepteret i litteraturen indtil 1994, hvor Meth-Cohn fik fat i en autentisk prøve af Perkins mauvein og viste, at den bestod af to komponenter **2** og **3**. Han publicerede sine undersøgelser i Perkin Transactions.

Den benzen, Perkin havde anvendt stammede fra destillation af kultjære. Den indeholdt også toluen, hvorfor han ved nitre-ring foruden nitrobenzen også fik *o*- og *p*-nitrotoluen, som

ved reduktionen gav de tilsvarende *o*- og *p*-toluidiner, men ikke *m*-forbindelsen. Hvis struktur **1** skulle være rigtig, ville dens dannelse foruden anilin behøve alle tre toluidiner i forholdet 1:1:1, idet en del af strukturen kun kunne komme fra *m*-toluidin.

Meth-Cohn viste, at **2** kan dannes ud fra anilin, *p*-toluidin og *o*-toluidin i forholdet 2:1:1, mens **3** kan dannes ud fra de samme i forholdet 1:1:2. Det viser sig, at den tilsvarende forbindelse dannet ud fra ren anilin ikke har nær så kraftig og strålende en farve, så Perkin var heldig.

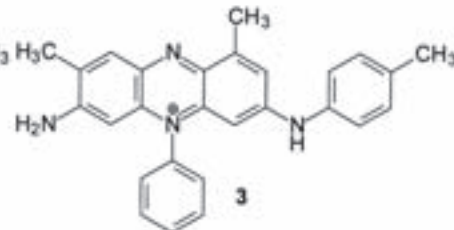
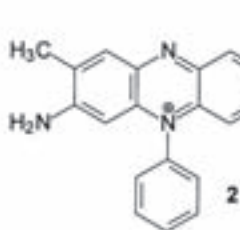
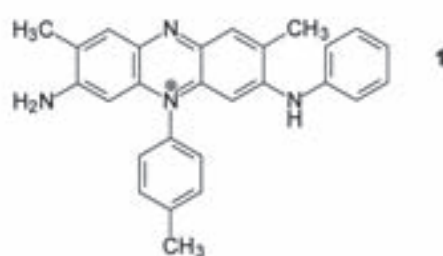
Industriel produktion af mauvein

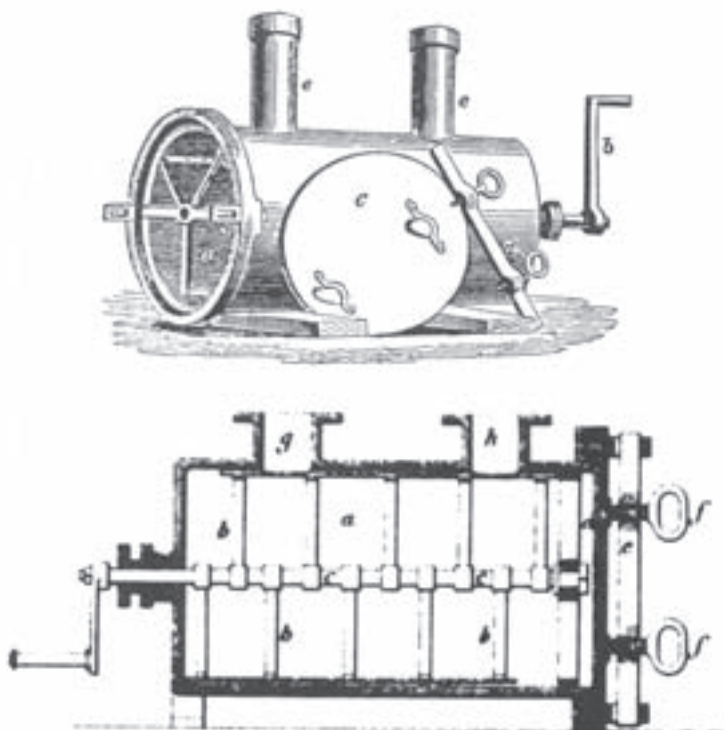
Perkin tog patent på sin opdagelse, og selvom udbyttet af mauvein var ringe, omkring 5%, startede han vha. sin broder og med økonomisk støtte fra sin far en industriel produktion i Greenford Green uden for London, hvor den internationale



Figur 4. Perkin and Sons Factory efter en original blyantstegning af Perkin selv (*J. Soc. Arts*, 1879, 30 May).

medicinkoncern GlaxoSmithKline har sit hovedkvarter i dag [6]. Han markedsførte sit farvestof under navnet tyrensk violet for at forbinde det med antikkens purpur. Det blev i modekredse kald mauve eller mauvein og blev snart tidens modifarve støttet af kejserinde Eugenie af Frankrig og Dronning Victoria af Englands begejstring. Perkin havde imidlertid store problemer med at skaffe udgangsmaterialer. Selvom der var store mængder af tjære fra gasfremstillingen på markedet, blev der ikke destilleret store mængder benzen. Selvom nitre-ring af benzen





Figur 5. Perkins nitreringsreaktor som også blev brugt til reduktionen af nitrobenzen, øverst (J. Soc. Arts, 1869, 101), nederst (Traité de dérivés de la houille, Paris 1873).

og reduktion af nitrobenzen med jern og eddikesyre var kendt i laboratorieskala, var der ingen industrielle metoder beskrevet. Derfor blev Perkin også pioner på dette område, og han konstruerede selv apparatur til en industriel fremstilling.

Problemer med nitrering og reduktion

Nitreringen blev foretaget med en blanding af natriumnitrat og koncentreret svovlsyre, og det gav ofte anledning til eksplosioner og brande, da man havde svært ved at styre temperaturen. De nitrøse dampe lod man blot forsvinde ud i luften. Reduktionen foregik i portioner af 125 kg nitrobenzen tilsat 10 kg eddikesyre og fortyndet 6 gange med vand. Man tilsatte så 30 kg jernspåner. Når den første varme var forsvundet, tilsatte man i små portioner mere jern, indtil der var tilsat 180 kg i alt. Denne del af processen var ikke mindre farlig end nitreringen, igen fordi man havde problemer med kølingen. Når lugten af nitrobenzen efter nogle timer var forsvundet, gik man i gang med at destillere den brune grød. Herved fik man anilolinolie med et kogepunkt på 175-190°C, ren anilin koger ved 185-86°C. Perkin konstruerede selv reaktionskar af støbejern til processerne. Han løste således de tekniske problemer i forbindelse med en industriel produktion, og han kunne med rette erklære: »to introduce a new coal tar colour after mauve was a comparatively simple matter. The difficulty in the manufacture of all the raw material had been overcome, as well as the obstacles in the way of practical application of an aniline colour to the arts«.

Andre syntetiske farvestoffer

Perkin opfandt endvidere en syntese af alizarin, kraprodens farve. Han indsendte også et patent på denne syntese, men det var for sent, BASF kom først. Han fik dog en kontrakt med BASF om at fremstille alizarin til det engelske marked. Han fremstillede også et andet violet farvestof samt et grønt. Efter sigende skiftede vandet i Grand Union Canal, der løb forbi fabrikken, farve, efter hvilket farvestof man producerede.

Perkins industrieventyr varede kun 15 år. I denne periode voksede en konkurrencedygtig kemisk industri op i hele Vesteuropa,

og Perkin nedlagde sin produktion. Ironisk nok blev hans mauvein udkonkurreret af et farvestof fremstillet af hans læremester Hofmann, Hofmanns violet, der var en blanding af forskellige triphenylmethan farvestoffer [7].

Man kan med nogen ret hævde, at mauvein ikke er det første syntetiske farvestof. Phenol blev i 1841 isoleret af Auguste Laurent fra kultjære. Han nitrerede det med salpetersyre og fik Woulfes gult, senere kendt som pikrinsyre, 2,4,6-trinitrophenol, som bl.a. er blevet anvendt til farvning af uld. Peter Woulfe, en irsk kemiker og mineralog, havde faktisk allerede i 1771 isoleret dette gule farvestof ved at behandle indigo med salpetersyre og vist, at det kunne farve silke og uld kanariegult. Ikke desto mindre kan man med rette kalde Perkin for den industrielle farveindustri fader, da han var den første, der startede en egentlig industriel produktion.

E-mail-adresse

Carl Th. Pedersen: cthp@chem.sdu.dk

Referencer

1. P. Ball, Nature **440** (2006), 429.
2. T.M. Brown, C.J. Cooksey og A.T. Dronsfiels, Education in Chemistry, May 2005, 75
3. O. Meth-Cohn og A.S. Travis, Chemistry in Britain, July 1995, 547.
4. O. Meth-Cohn og M. Smith, J. Chem. Society, Perkin Transactions 1, 1994, 5.
5. O. Fischer og E. Hepp, Chemische Berichte **21** (1888), 2617; **26** (1893), 1194; R. Nietzki, Chemische Berichte **29** (1896), 1442.
6. T. Travis, Education in Chemistry, May 1988, 81.
7. T.M. Brown, C.J. Cooksey og A.T. Dronsfiels, Education in Chemistry, November 2001, 151.



MSC Aps
Viden
skaber
værdi

MSC tilbyder kurser i chromatografisk analysekemi: GC, HPLC, GCMS, LCMS, headspace mm. Vi udbyder generelle kurser, men også specifikke kurser i brug, vedligeholdelse og fejlsøgning på udstyr fra Agilent Technologies.

Vi har overtaget de tidligere kursusaktiviteter i Kielberg Consult. Kielberg-kurserne videreføres med det høje kvalitetsniveau og med de samme, højt kvalificerede eksterne undervisere som tidligere.

Udpluk af kommende kurser:

Kielberg-kurser

- Introduktion til immuncytokemi og -histokemi
- Receptorer
- Kvantitativ chromatografi og metodevalidering
- Oprensning og karakterisering af proteiner
- Real-time PCR
- Molekylær cellebiologi
- In situ hybridisering

Analysekemi

- Introduktion til GCMS
- Excel for laboratoriet
- GCMS vedligeholdelse
- Organisk kemi
- GC- og LC-ChemStation 2
- LC 3D ChemStation
- Kemiske beregninger
- Introduktion til massespektrometri
- Headspace-GC

Chromatografi og analysekemi
Kielberg-kurserne
Konsulent- og analysearbejde

Tel. 44539366
info@msconsult.dk
www.msconsult.dk