

schönes Mischgas von 1250 Kal. liefert. Der heißeste Teil des Ofenschachtes wird von einem zweiteiligen, 1 m hohen Gußeisenringe gg. Fig. 4, gebildet, in welchem zur Kühlung schmiedeeiserne, von Wasser durchflossene Kühlrohre eingegossen sind. Hierdurch wird ein Anschmelzen von Schlacke an der Ofenwand verhindert. In dem abgeschlossenen Raume unter dem Roste C wird durch die Rohre MLL₁ Primär Luft und reichlich Wasserdampf eingeblasen. Zum Abschlacken kippt man den Rost vorn herunter, nachdem in die Spaltöffnungen bei hh₁ einen Hilfsrost eingeschoben ist, der die Kohlenfüllung trägt, bis die Schlacken unten herausgezogen sind. D ist der Fülltrichter mit doppeltem Verschluß, E F der Gaskanal. Das Gas darf nicht zu stark abgekühlt werden, damit seine teeren Bestandteile dampfförmig bleiben.

Einen noch nicht ganz gehobenen Übelstand der Schlempefabriken, sowohl in Dessau, wie in Hildesheim, bilden die übeln Gerüche, welche besonders dem Teer der Retorten anhaften. Unter denselben Gerüchen leiden in noch stärkerem Maße alle Fabriken, welche die Schlempe in offenen Flammöfen zu Schlempeköhle verbrennen, und die Dessauer Raffinerie hat seinerzeit als wichtiges Ziel angesehen, durch die Schlempeverkohlung in geschlossenen Retorten diese Gerüche möglichst zu beseitigen¹²⁾. Wenn diese berechtigte Erwartung noch nicht ganz erfüllt ist, so liegt das an der außerordentlichen Riechbarkeit dieser chemisch nicht greifbaren Stoffe, die übrigens nach den 12jährigen Dessauer Erfahrungen bei ihrer unendlichen Verdünnung in den Abgasen nicht gesundheitsschädlich sind. Die Ammonia leitet alle riechenden Abgase in Feuerungen, ehe sie in den 75 m hohen Schornstein eintreten, und sie hat von Anfang an geruchlose und namentlich völlig cyanfreie Schornsteingase erzielt; sie ist weiter unausgesetzt bemüht, unbeabsichtigtes Austreten von Gasen aus den Retorten usw. unmöglich zu machen und auch kleinere Quellen von Gerüchen zu verstopfen, so daß die bisher verstimmtten Bewohner Hildesheims hoffentlich bald zufriedengestellt werden. Aber eine große vielgegliederte Fabrik braucht zur feineren Einstellung ihres Betriebsmechanismus Zeit, da jede kleine Änderung auf einer Station andere Stationen in Mitleidenschaft zieht. Besondere Sorgfalt ist auf die Reinigung der A b w ä s s e r zu verwenden, es darf natürlich keine Spur Cyan in die Flüsse oder in den Boden gelangen.

Zum Schlusse soll eine Stickstoffbilanz gezogen werden, die leider noch zu wünschen übrig lässt. Von dem Stickstoff der Schlempe geht etwa die Hälfte verloren, indem zum Teil in den Retorten, zum Teil in den Überhitzern Stickstoff als Element abgespalten wird. Es ist die nächste Aufgabe der neuen Industrie, diesen Verlust zu verringern. Ein Viertel des Schlempstickstoffs etwa wird als Cyanatatrium und ebensoviel als Ammoniumsulfat gewonnen. Die Ammonia in Hildesheim ist konzessioniert für eine jährliche Produktion von 1500 t Cyankali um und 1500 t Ammoniumsulfat, die zusammen einen Wert von über 2 Mill. M. besitzen, ein Wert, der aus einem bisher wertlosen Rohstoffe durch

Intelligenz und Beharrlichkeit neu geschaffen worden ist, und der nicht bloß der unmittelbar beteiligten Industrie, sondern auch der Zuckerrübenbauenden Landwirtschaft zugute kommt.

Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung.

Von D. STAVORINUS-Amsterdam.

(Eingeg. d. 17.3. 1906.)

In der Literatur wird ohne Ausnahme angegeben, daß zum Tüpfeln ein spezielles Tupfreaktionspapier (meistens Nr. 601 der Firma Carl Schleicher & Schüll) gebraucht wird, nebst verd. Eisenchloridlösung zum Feststellen des Endpunktes.

Auf dem hiesigen Wester Gaswerk werden die Cyanreinigungsläugen in eigener Fabrik auf Gelbkalium verarbeitet. Die Kontrolle des Betriebs erfordert eine Unzahl Cyanbestimmungen, wobei aber ein kleiner Kniff das Tüpfeln sehr beschleunigt.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das dicke Filtrerpapier Nr. 598 der Firma Carl Schleicher & Schüll noch eine geringe Spur Eisen enthält, welche aber ausreicht zur Hervorrufung der Blaureaktion. Man braucht nur mit der (ja immer sauren) zu prüfenden Lösung auf dieses Papier zu tüpfeln, um nach zwei oder drei Minuten den Endpunkt abzulesen. Das Filtern der Lösungen geht auf diese Weise ungemein rasch vor sich.

Schon einige Jahre gebrauchen wir in dem hiesigen Laboratorium kein anderes Reaktionspapier, ohne daß die Reaktion jemals versagt hätte.

Über Schwefelfarbstoffe.

Von P. FRIEDLÄNDER¹⁾.

(Eingeg. d. 20.3. 1906.)

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen zahlreicher aliphatischer Verbindungen namentlich von komplizierterer Zusammensetzung mit Schwefel und Schwefelnatrium gelbbraune Substanzen auftreten, die in Schwefelnatriumlösung Baumwolle direkt ohne Beize mit überraschender Echtheit anfärbten, ist bekanntlich ziemlich alt und führte schon Anfang der 70iger Jahre zu der fabrikmäßigen Darstellung des sogenannten Cachou de Laval aus Sägespänen durch E. Croissant und L. Bretonnière. Das Produkt findet auch heute noch Verwendung, wenn sich sein Konsum auch in bescheidenen Grenzen bewegt, aber weitere Konsequenzen wurden zunächst aus der Reaktion nicht gezogen, die weder in technischer, noch in wissenschaftlicher Hinsicht erhebliches Interesse zu bieten schienen.

Es ist das Verdienst R. Vidals, etwa 20 Jahre später (1893) in einer größeren Anzahl von Patenten darauf hingewiesen zu haben, daß auch aromatische Verbindungen, und zwar nament-

¹⁾ Referat über einen Vortrag, gehalten im Frankfurter Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.

¹²⁾ D. R. P. 81 401 (1893) u. 86 913 (1894).

lich Amine und Phenole resp. Aminophenole, durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium in technisch verwertbare Farbstoffe übergeführt werden können. Mit dem Cachou de Laval teilen diese aromatischen Schwefelfarbstoffe die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, die Löslichkeit in Schwefelnatriumlösung, sowie die technisch ausschlaggebende Eigenschaft, aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle direkt echt zu färben; sie unterscheiden sich vorteilhaft durch die sehr viel größere Intensität der Färbung, welche gestattet, tiefbraune bis blau-schwarze Nuancen zu erzeugen. Die Zahl der aromatischen Verbindungen, die Vidal in seinen Patenten als Ausgangsmaterialien für die Darstellung dieser Schwefelfarbstoffe für geeignet erklärte, war bereits eine außerordentlich große, und es darf nicht Wunder nehmen, daß er nicht alle mit gleicher Sorgfalt bearbeitete. So kam es, daß das von ihm in erster Linie protegierte Vidalschwarz aus p-Amidophenol resp. p-Amido-o-kresol (aus dem p-Nitrosokresol des Steinkohlenteer-o-kresols) bald durch analoge von anderer Seite dargestellte Produkte überholt wurde und es zu keinem recht nachhaltigen Erfolg brachte. Hat sich doch auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe neben den Vidal'schen Patenten noch Raum ergeben für mehrere hundert andere, denn es gibt in der Tat kaum eine aromatische Substanz, welche nicht bei geeigneter Behandlung mit Schwefelnatrium und Schwefel in einen „Schwefelfarbstoff“ überführbar wäre.

Außer der grundlegenden Beobachtung über die Bildung von Schwefelfarbstoffen aus aromatischen Verbindungen verdanken wir Vidal aber auch noch theoretische Spekulationen über ihre Konstitution und die chemischen Vorgänge ihrer Entstehung, die zwar etwas phantastisch und durch Experimentaluntersuchungen ungenügend gestützt erscheinen, aber eines richtigen Kerns nicht entbehren.

Vidal ging von der Ansicht aus, daß sich unter den Bedingungen der Schwefelnatriumschmelze (bei höherer Temperatur) p-Amidophenole und analoge Verbindungen zunächst zu Diphenylamin-derivaten kondensieren, welche dann bei der Einwirkung von Schwefel (resp. Natriumpolysulfiden) in mehr oder weniger komplizierte Thiodiphenylamin-derivate übergehen. In der weiteren Verfolgung dieses Gedankens hat dann Vidal für den schwarzen Farbstoff aus p-Amidophenol auch eine Strukturformel aufgestellt, die allerdings meiner Ansicht nach den charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs nicht gerecht wird. Immerhin war die Bildung von Diphenylaminkomplexen in vielen Fällen durchaus plausibel, und auch spätere Beobachtungen haben nicht wenige Fälle für die überraschend leichte Entstehung dieser Atomgruppierung kennen gelehrt, die sich beispielsweise aus 2,4-Diamidophenol schon beim Kochen mit einer wässrigen Natriumpolysulfidlösung zu bilden scheint. (D. R. P. 117 921 A.-G. für Anilinfabrikation). Man durfte sich fragen, ob die Bildung eines derartigen Schwefelfarbstoffs nicht leichter von statthaften gehen würde, wenn man als Ausgangsmaterial bereits fertige Diphenylaminderivate verwandte, und der Versuch rechtfertigte diese Überlegung aufs beste.

Es folgte die von L. Cassella & Co. inaugurierte Ära des Immedialschwarz aus Dinitrooxydiphenylamin, an das sich schnell zahlreiche andere Diphenylaminderivate anschlossen.

Für die technische Darstellung dieser Ausgangsprodukte standen zwei Wege offen: Nitrodiphenylamin-derivate konnten in glatter Reaktion durch Einwirkung von nitrierten Chlorbenzozolen (Chlorbenzolsulfo-, -carbonsäuren) mit reaktionsfähigem Chlor auf aromatische Amine (Aminophenole usw.) erhalten werden. Amino- und Oxidiphenylaminderivate sind als Leukobasen von Indophenol leicht zugänglich, die auch als solche der Schwefelung unterworfen werden können.

Resultieren aus den Nitrodiphenylaminderivaten vorzugsweise schwefelfarblose Farbstoffe, so ließen sich die Amidoxydiphenylamin- und deren N-Alkyl- und Arylderivate bei vorsichtiger Schwefelung in blaue Farbstoffe überführen, als deren wertvollste Repräsentanten hier die verschiedenen Immedialindone, Immedialreinblau usw., die blauen Katigen- und Pyrogenfarbstoffe hervorgehoben seien. Als aus intermediar gebildeten Diphenylaminderivaten entstanden dürfte hier auch das wichtige Schwefelschwarz T der A.-G. für Anilinfabrikation (Thiophenolschwarz der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel) aus Dinitrophenol, und das schöne Thionblau von Kalle & Co. genannt werden. Sehr bald gelang es dann auch, die blauen Schwefelfarbstoffe nach Grün zu nuancieren, namentlich durch Zusatz von Kupfersalzen zur Schwefelnatriumschmelze.

Aber durchaus nicht alle Diphenylaminderivate liefern in der Schwefelnatriumschmelze schwarze oder blaue Farbstoffe; es wurde schon früh beobachtet, daß namentlich bei Anwesenheit m-substituierender (nicht abspalterbarer) Gruppen braune Produkte von so völlig abweichendem Habitus auftreten, daß dabei ein prinzipiell abweichender Verlauf der Reaktion äußerst wahrscheinlich erscheint. Offenbar verwandte braune, gelbbraune und schließlich auch fast reingelbe Farbstoffe, wurden auch bei der Schwefelung einfacherer aromatischer Verbindungen beobachtet. Die Industrie bevorzugt für die Herstellung dieser Nuancen gegenwärtig m-Diamine und deren Kernsubstituenten (mit einer o-ständigen CH_3 -Gruppe [Toluylendiamin] resp. die Alkylderivate [Formyl, Acetyl usw.]) derselben als Ausgangsprodukte, entweder für sich allein oder in Mischung mit anderen Basen, wie Benzidin. Die bereits zahlreich im Handel befindlichen Marken von Immedial-, Thion-, Thiogen-, Eklips-gelb, -orange und -braun lassen bei gleichen färberischen Eigenschaften allerdings noch den hohen Grad von Echtheit vermissen, durch den wir bei den blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen verwöhnt sind.

Wurde so der Kreis der Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Schwefelfarbstoffen in den letzten Jahren erheblich erweitert, so sind für diese Zeit auch in den Darstellungsmethoden nicht unwesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Das von Vidal in der Mehrzahl der Fälle angewandte Verfahren war etwas roh und schablonenhaft. Die bei höherer Temperatur zur Trockne erhitzte Reak-

tionsmasse kam als solche mitsamt den in ihr enthaltenen anorganischen Schwefelverbindungen in den Handd. Aber schon früh konnte die Tatsache konstatiert werden, daß das Erhitzen zur Trockne in manchen Fällen auf die Farbstoffbildung ohne Einfluß ist, so bei dem Schwefelschwarz aus Dinitrophenol, wo sich die Reaktion vollzieht, ohne daß man das Kristallwasser des Schwefelnatriums zu verdampfen braucht (L. Cassella & Co., franz. Patent 259 509 und 267 343), ja es ließ sich zeigen, daß selbst in wässrigen Lösungen von Schwefelnatrium und Schwefel beim Siedepunkt von etwa 100° die Farbstoffbildung zu Ende geführt werden kann (D. R. P. 127 835), eine Beobachtung, die bei blauen Schwefelfarbstoffen einen einheitlicheren Verlauf der Reaktion ermöglichte. Endlich ließen sich die entstandenen Farbstoffe durch Ausblasen mit Luft oder Ausfällen mit Säure aus der Lösung der Reaktionsmasse in sehr viel reinerer und konzentrierterer Form gewinnen:

Das fast ausschließlich in der Patentliteratur vorliegende Beobachtungsmaterial hat sich auf diesem Gebiet in den letzten Jahren ganz außerordentlich vermehrt, und es läßt sich die Frage aufwerfen, ob sich bereits Schlußfolgerungen ziehen lassen zur Aufklärung der chemischen Vorgänge, die bei der Bildung der Schwefelfarbstoffe stattfinden. Lassen sich bereits Strukturformeln aufstellen und wenn ja, gestatten dieselben ein zielbewußteres und systematischeres Arbeiten als bisher?

Wenn es gestattet ist, sich hier vorwiegend auf Analogiebeispiele zu stützen und auf ein noch kaum vorhandenes analytisches Fundament zu verzichten, dürfte sich die Frage schon bejahen lassen.

Zunächst erscheint die Festigkeit, mit welcher Schwefel in Schwefelfarbstoffen gebunden ist, durchaus dafür zu sprechen, ihn an Benzolkohlenstoffatome gebunden anzunehmen. Mit der Farbstoffbildung ist demnach eine Schwefelung von Benzolderivaten verbunden, resp. sie geht der Farbstoffbildung voraus, bei welcher man in erster Linie an eine direkte Substitution von Wasserstoffatomen durch SH-Gruppen denken wird. Die am leichtesten oxydierbaren Ausgangsmaterialien, Amido- und Di-amidophenole usw., werden auch am leichtesten geschwefelt, aber gerade die Leichtigkeit der Reaktion und die Veränderlichkeit der primären Reaktionsprodukte erschwert hier wie auch beim Sauerstoff den Einblick, der sich besser aus dem Verhalten beständigerer aromatischer Verbindungen gegen Schwefel gewinnen läßt. Nun wird sowohl Anilin wie Phenol von Schwefel bei höherer Temperatur fast ausschließlich in der o-Stellung substituiert (o-Anilindisulfid, Thiobrenzkechin), und es ist sehr naheliegend einen analogen, nur leichter von statten gehenden Reaktionsprozeß, der sich überdies wiederholen kann, auch bei Amidophenolen usw. anzunehmen. Bei p-Amido-p-oxydiphenylaminen dürfte die Phenolseite leichter geschwefelt werden als der Anilinrest.

Aromatische Schwefelerivate können sich aber auch bei zwei anderen, hier ebenfalls praktisch in Betracht kommenden Vorgängen bilden. Es ist bekannt, daß Chinone resp. Chinonimide direkt Schwefel (in Form von Thioschwefelsäure) bis zu 4 Atomen addieren, und ein analoger Prozeß scheint mir auch

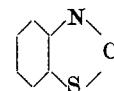
bei der Schwefelung von Indophenolen nicht ausgeschlossen, wenn man die Annahme macht, daß die ersten Reduktionsprodukte derselben noch chinoide Natur und nicht Diphenylaminderivate sind. Endlich ist in letzter Zeit auch wiederholt ein Ersatz von Halogen durch Schwefel beobachtet worden (z. B. D. R. P. 165 126, 165 127), wobei freilich das Halogen sich in einem chinoide Komplex befinden muß (Chloranil, Indophenole aus o-Chlorphenol und -naphtol resp. o,o-Dichlorphenol) entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Halogene.

Welche dieser Möglichkeiten bei den verschiedenen Schwefelfarbstoffdarstellungen als erste Phase anzunehmen ist, entzieht sich vorläufig meist der Beurteilung. In allen Fällen werden aber zunächst aromatische Merkaptane oder Polymermerkaptane (in o-Stellung zu N oder O) auftreten, die sich allerdings als solche nicht nachweisen lassen, da sie leicht in weitere Kondensationsprodukte übergehen.

In welcher Richtung diese Kondensationsvorgänge der primär gebildeten Merkaptane verlaufen, läßt sich bis jetzt nur vermuten, allerdings mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit.

Bei Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten oder aromatischen Verbindungen, die zur Diphenylaminbildung disponiert sind, darf man wohl mit großer Sicherheit annehmen, daß ein in o-Stellung zur NH-Gruppe eintretendes SH das Molekül zu einem stabilen Thiodiphenylamin-
komplex zusammenschließt, für dessen überraschend leichte Entstehung in der Methylenblau-gruppe zahlreiche Beispiele vorliegen. Überdies ist das Vorhandensein dieser Gruppierung bei einem Repräsentanten der offenbar zusammengehörigen blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe auch direkt nachgewiesen: R. Gnehm erhielt beim Bromieren von Immedialreinblau (unter Eliminierung von Schwefel) Tetrabrommethylenviolett.

Bei den aromatischen Verbindungen, welche bei der Schwefelung gelbe bis braune Farbstoffe liefern, kann an die Bildung eines Thiodiphenylaminrings nicht gedacht werden. Es ist auffallend, daß diese Ausgangsprodukte durchgängig aliphatische Seitenketten, teils im Benzolkern (CH_3), teils am Stickstoff der Amidogruppen enthalten müssen, um brauchbare Resultate zu liefern, mithin sehr wahrscheinlich, daß diese an der Reaktion teilnehmen. Berücksichtigt man gleichzeitig, daß Schwefel den Benzolkern zu der hier stets vorhandenen Amidogruppe in der o-Stellung substituiert, so ist für die Beteiligung der Seitenketten kaum eine andere Möglichkeit, als durch die Bildung eines Thiazolringes



gegeben, dessen Anwesenheit bei einem Schwefelfarbstoff zwar noch nicht nachgewiesen werden konnte, aber mit Rücksicht auf die Bildung von Dehydrothiotolidin und Primulin aus p-Toluidin und Schwefel, von Thiazolringen aus Acetanilid oder Amidobenzylidenverbindungen, z. B. D. R. P. 165 126, 165 127, außerordentlich plausibel erscheint.

Diese beiden Kondensationsvorgänge tangieren aber nur eine SH-Gruppe, und wenn auch a priori die Annahme durchaus zulässig erscheint, daß sich derartige Vorgänge wiederholen, d. h. größere Moleküle mit mehreren Thiodiphenylamin- oder Thiazolkomplexen (wie in Primulin) auftreten, werden doch immer noch SH-Gruppen als solche unkondensiert übrig bleiben. Das Endresultat dieser Spekulationen, deren experimentelle Begründung zweifellos viel zu wünschen übrig läßt, wäre dann, die beiden bisher dominierenden Typen von blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen einerseits, die von gelben bis braunen andererseits als *M e r k a p t a n e* resp. als *P o l y m e r k a p t a n e* von *Thiazin*- (Thiodiphenylamin) resp. von *Thiazol* farbstoffen aufzufassen.

Mit dieser Auffassung, und nur mit dieser, scheinen mir aber nicht nur die eben entwickelten genetischen Bildungsverhältnisse, sondern namentlich auch die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe selbst in Einklang zu stehen.

Die Handelsprodukte sind fast durchgängig in Wasser, Alkalien und Säuren, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und charakterisieren sich schon hierdurch vom Standpunkt des organischen Chemikers als hochmolekular. Wir können sie als unlösliche *D i s u l f i d e* auffassen, die aus den ursprünglich in der Farbstoffschmelze oder lösung enthaltenen Merkaptanfarbstoffen durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs beim Ausblasen oder Erhitzen zur Trockne entstanden sind. Umgekehrt werden sie durch Schwefelnatrium und andere alkalische Reduktionsmittel (*Hydrosulfit usw.*) wieder in Merkaptane übergeführt, die von wässrigen Alkalien leicht aufgenommen werden. (Die alkalischen Lösungen zeigen die charakteristische Reaktionsfähigkeit alkalischer Merkaptanlösungen gegen Halogenalkyle.) Die Reduktion läßt sich bei energischerer Einwirkung aber noch weiter führen, es resultieren aus verschiedenen blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen schließlich fast farblose Lösungen, in denen die Merkaptane von Leuko-Verbindungen der Thiazinfarbstoffe anzunehmen sind. Sulfite und Bisulfite wirken auf die meisten (*Disulfid-*) Schwefelfarbstoffe, wenn auch langsam, unter Bildung löslicher *Thiosulfosäuren* ein.

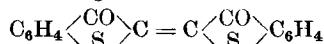
Die technisch wichtigste Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, ungebeizte Baumwolle in schwefelalkalischem Bade direkt zu färben, steht meiner Ansicht nach mit ihrer Konstitution in keinem nachweisbaren Zusammenhange. Wir begegnen einem analogen Verhalten bei so heterogenen Farbstoffen (*Benzidinazofarbstoffe*, *Primulin*, *Indigweiß usw.*), daß an eine Beziehung zwischen Konstitution und Färbeeigenschaften nicht zu denken ist. Momente physikalischer Natur sind hier offenbar ausschlaggebend. Dagegen ist allerdings die *F i x i e r u n g* der Färbung auf der Faser ein rein chemischer Vorgang. Sie beruht auf dem Übergang des Merkaptans in das unlösliche Disulfid, die meist schon während des Färbens erfolgt, in einigen Fällen noch durch Nachchromieren vervollständigt werden kann. Nur für diesen färberischen Vorgang kommen die SH- resp. SS-Gruppen eines Schwefelfarbstoffs in Betracht, für die Nuance scheinen sie von sehr untergeordneter Wichtigkeit zu sein; die Merkaptane oder

Disulfide ungefärbter Muttersubstanzen sind gleichfalls farblos, und bei gefärbten tritt anscheinend nur eine unerhebliche Nuancerverschiebung ein, wie etwa bei der Substitution durch Chlor oder Methyl. Der gefärbte Komplex muß daher bei den Schwefelfarbstoffen unabhängig von den SH-Gruppen vorhanden sein, und nach den vorstehenden Ausführungen müssen wir die blauen und schwarzen unter die Chinonimidfarbstoffe der Thiazinreihe, die gelben und brauen unter die Thiazolfarbstoffe einreihen. Beide Gruppen sind durch charakteristische Nuancen ausgezeichnet, und es erscheint nach allen bisherigen Erfahrungen äußerst unwahrscheinlich, daß man die Grenzen hier wesentlich überschreitet. Rein rote Schwefelfarbstoffe werden hier nicht zu finden sein. Stellt man sich dieses technisch so überaus wichtige Problem, so liegt es nahe, rote Farbstoffe anderer Gruppen durch Einführung von SH in Schwefelfarbstoffe überzuführen. Dieser Weg ist in neuester Zeit von verschiedener Seite betreten worden. Man hat versucht, in fertige, rote Farbstoffe mittels der Schwefelnatrium-Schwefelschmelze Schwefel einzuführen, wofür sich in erster Linie die beständigen, roten *R o s i n d u l i n e* und *S a f r a n i n e* darbieten. Durch Einführung von Hydroxylgruppen können dieselben der Schwefelung zugänglicher gemacht werden. (Kalle & Co., D. R. P. 152 373 und Zusätze; Farbwerke Höchst, Patentanmeldung F. 18 414, 19 071.)

Die roten *A z o f a r b s t o f f e* vertragen diese energische Behandlung nicht ohne Zersetzung. Hier könnte man das gewünschte Ziel nur erreichen, wenn man zur Darstellung der Azofarbstoffe bereits schwefelhaltige Verbindungen, Amido- oder Oxymerkaptane, als Komponenten verwendet. (P. Friedländer und S. Mauthner, Z. f. Farb.- und Textilchem. 3, 333 [1904]; Gesellschaft für chemische Industrie D. R. P. 161 462.)

Diese Versuche haben nun zwar gezeigt, daß die obigen Voraussetzungen richtig sind; man kann in der Tat typische Schwefelfarbstoffe mit den charakteristischen Färbeverhalten darstellen, die zu den Azin- resp. den Azofarbstoffen gehören. Aber die praktischen Ergebnisse waren bisher leider sehr gering. Der einzige rote Schwefelfarbstoff, der bisher in den Handel kam, *Thiogenpurpur* der Farbwerke Höchst, läßt sowohl hinsichtlich Nuance, wie namentlich an Chlor- und Lichtecheinheit, viel zu wünschen übrig. Liegt der letztgenannte, sehr empfindliche Mangel vielleicht an dem Umstande, daß der Farbstoff den Schwefel nur in Form von SH- resp. Disulfidgruppen enthält und nicht zyklisch gebunden, wie die Schwefelfarbstoffe der Thiazin- und Thiazolreihe? Dieser Frage ließ sich experimentell näher treten. Ich untersuchte, welche Veränderungen mit dem Molekül des *I n d i g b l a u s* vor sich gehen, wenn man in demselben die Imidgruppen durch Schwefel substituiert. Derartige Probleme sind schon öfter in Angriff genommen worden Bünzly und Decker verglichen Akridinium-Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen und fanden, daß bei analogem Aufbau die Intensität der Salze von der Stickstoff- zur Sauerstoff- zu Schwefelverbindung zunimmt. Die gleiche Beobachtung macht man hinsichtlich der Nuance beim Vergleich analoger Oxazin- und Thiazinfarbstoffe

Beim Indigo liegt der Fall anders. Man erhält den geschwefelten Indigo



leicht nach verschiedenen Methoden, die im Prinzip zum Teil den Indigosynthesen entsprechen. Die schön kristallisierende, sublimierbare Verbindung ist intensiv rot und färbt in dieser Nuance auch Baumwolle aus der alkalischen Lösung ihres Reduktionsproduktes (z. B. mit Schwefelnatrium oder Hydrogen-sulfit). Von Interesse ist nun, daß der Ersatz des Stickstoffs durch zyklisch gebundenen Schwefel dem Farbstoff im Vergleich zum Indigblau eine sehr größere Widerstandsfähigkeit gegen Licht und (was häufig damit Hand in Hand geht) gegen Oxydationsmittel verliehen hat. Violette Mischtöne aus Indigblau und Thioindigo hergestellt, werden bei mehrmonatlicher Belichtung rot, indem das Indigblau verschwindet. Die bekannten Oxydationsätzen für Indigblau (Chromsäure, Chlorat-Ferricyankalium) sind fast ohne Wirkung, und man kann mit Schwefelindigo gefärbte Baumwolle durch Erhitzen mit starker Chlorsodalösung vollständig zerstören, ohne den Farbstoff wesentlich zu alterieren. Wir haben also hier einen Echtheitsgrad, der den der besten Thiazinschwefelfarbstoffe noch übertrifft, und wenn der Farbstoff auch nach den früheren Ausführungen wegen des Fehlens von SH-Gruppen nicht als typischer Schwefelfarbstoff bezeichnet werden kann, so verhält er sich doch färberisch wie ein solcher, und die Echtheitseigenschaft ist vermutlich auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

Nach den bisherigen Erfahrungen bildet sich der schwefelhaltige Ring des geschwefelten Indigos ebenso leicht wie der ringförmige Komplex der Thiazin- und Thiazolverbindungen, und anscheinend leichter als der analoge stickstoffhaltige Ring der Indol- und Indigoderivate. Im Hinblick auf das verhältnismäßig häufige Vorkommen letzterer Körper im Tier- und Pflanzenorganismus dürfte es a priori nicht aussichtslos erscheinen, hier auch auf schwefelhaltige Analoga zu fahnden, wenn ja auch die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, die bis jetzt beobachteten schwefelhaltigen, an Mannigfaltigkeit und Quantität ganz außerordentlich übertreffen. Es liegt nahe, hier an einen natürlichen Farbstoff zu denken, der im letzten Jahrtausend aus der Färberei allmählich vollständig verschwunden ist, an den antiken Purpur der Purpurschnecken. Neben zweifellos konstatiertem Indigblau läßt sich aus demselben bekanntlich noch ein roter Farbstoff gewinnen, der nach Schunk mit ersterem eine gewisse Analogie besitzt. Verschieden vom Indigblau wie vom Indigrot, teilt er mit diesem die Sublimierbarkeit, die Fähigkeit, eine Küpe zu geben, und zeichnet sich durch eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel aus. Das farbstoffliefernde Organ der Schnecke produziert gleichzeitig auffallende Mengen organischer Schwefelverbindungen.

Es scheint mir von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht der wertvollste und berühmteste Farbstoff der alten Welt bei näherer Prüfung als moderner „Schwefelfarbstoff“ und mit dem „Thioindigo“ als verwandt oder gar identisch erweist.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905.

Von O. Mohr.

(Schluß von S. 569.)

IV. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Ganz außerordentlich zahlreich sind im Berichtsjahr wieder die Arbeiten über die Gärungsorganismen, über die in ihnen wirksamen Enzyme und die Stoffe ihrer Tätigkeit, Gärungshaupt- und Nebenprodukte, so daß sich ein kurz zusammenfassender Bericht wie der vorliegende darauf beschränken muß, hier kurz über eine Auswahl dieser Arbeiten zu referieren. Zunächst über Arbeiten, welche die Gärungsorganismen selbst betreffen.

Eine neue Hefe mit merkwürdigen Eigenschaften haben G. Johnson und P. R. Hale³³⁾ von Eukalyptusblättern isoliert. Diese Hefe, denen Verf. den Namen *Saccharomyces Thermantitonum* gaben, ist durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ausgezeichnet, sie ist imstande, zuckerhaltige Flüssigkeiten bei Temperaturen zwischen 30 und 80° zu vergären. T. Takahashi³⁴⁾ hat aus Sake, Koji und Sakemaischen einige Varietäten von sporenbildenden Kammhefen isoliert, von deren Eigenschaften wohl die interessanteste diejenige ist, daß die meisten dieser Organismen aus Koji extrakt neben Äthylalkohol auch merkbare Mengen Methylalkohol bilden. Eingehende Versuche über den Einfluß verschiedener Zuckerlösungen auf die Tötungstemperatur verschiedener Heferasen hat F. W. Tullo³⁵⁾ angestellt. Ein wesentlicher Unterschied in der Tötungstemperatur bei 5 Minuten langem Erhitzen konnte nicht beobachtet werden, gleichgültig, ob sich die Hefen in Wasser oder in irgendwelchen Zuckerlösungen befanden. Dagegen zeigten die Hefen beim Erhitzen bis unterhalb obiger Tötungstemperatur verschiedene große Widerstandsfähigkeit nach der Richtung hin, daß bei Gegenwart gärfähiger Zuckerkarten die Lebensdauer im allgemeinen eine längere war. Die auch früher schon von Lintner³⁶⁾ gemachte Beobachtung, daß Brennereihefe bei höheren Temperaturen der Brauereihefe an Triebkraft ganz außerordentlich überlegen ist, ist nach H. Lange und E. Lüdger³⁷⁾ auf verschiedene Widerstandsfähigkeit der Zymase in beiden Hefearten gegen höhere Temperaturen zurückzuführen. Es geht dies daraus hervor, daß bei ca. 30° die Bierhefe sehr starke Gär- und Triebkraft zeigt, z. T. stärker wie die Brennereihefe. Bei höheren Temperaturen dagegen, bei 43 und 52° zeigt die Brennereihefe viel stärkere Gär- und Triebkraft.

Die Anpassung der Hefe an Antibiotika scheint nach J. Effront³⁸⁾ darin

³³⁾ D. R. P. 161 089.

³⁴⁾ Bull. of the Coll. of Agricult. Tokyo **6**, 387 (1905).

³⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **22**, 155 (1905).

³⁶⁾ Z. f. Spiritusind. **24**, 359 (1901).

³⁷⁾ Jahrb. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Berlin 1905, 34.

³⁸⁾ Moniteur Scient. **19**, 19 (1905).