

### Neuerungen auf dem Thioindigorot-gebiet<sup>1)</sup>.

Von Dr. J. ROSENBERG.

(Eingeg. d. 27./3. 1908.)

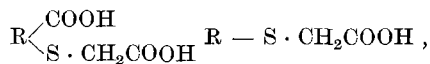
Vor etwa zwei Jahren hat Professor Friedländer hier<sup>2)</sup> die ersten grundlegenden Mitteilungen über seine schönen Thioindigoarbeiten gemacht. Die Neuartigkeit des Gebietes, die Aussichten auf technischen Erfolg haben gleich, nachdem die ersten Veröffentlichungen bekannt geworden sind, eine emsige Arbeit von den verschiedensten Seiten ausgelöst. Wohl zeigen die Erfahrungen, daß die deutsche Teerfarbenindustrie neue Arbeitsgebiete mit großem Fleiß und regem Interesse aufgreift, aber es ist bisher kaum ein Fall bekannt geworden, bei welchem das Bestreben, auf einem so eng begrenzten Felde noch irgendwelche Rechte zu erlangen, eine solche Flut von Arbeiten entfesselt hat. Die ersten Veröffentlichungen stammen aus dem Spätherbst 1905, seither sind beim Kaiserlichen Patentamt eine große Anzahl von Anmeldungen — man spricht von 300 — eingegangen, die sich auf die Darstellung von Thioindigorot und seinen Ausgangsmaterialien beziehen.

Ich will nun versuchen, Ihnen in folgendem eine Übersicht über das zu geben, was bisher auf dem Gebiete veröffentlicht worden ist, bzw. Ihnen den Zusammenhang der bisher bekannt gewordenen in- und ausländischen Patente und Patentanmeldungen zu schildern. Dabei will ich zunächst das Thioindigorot selbst und seine Substitutionsprodukte besprechen.

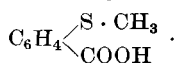
#### I.

Als Ausgangsmaterial kommen für die Thioindigorotdarstellung in Betracht:

1. Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure und ihre Substitutionsprodukte und überhaupt Arylthioglykolsäuren bzw. deren Substitutionsprodukte



2. Die Methylthiosalicylsäure



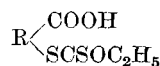
Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird in einfachster Weise durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thiosalicylsäure gewonnen; ihre Darstellung bildet den Gegenstand der Anmeldung K. 34 994 vom 8./5. 1905 und entsprechender ausländischer Patente, nämlich des brit. Patentes Nr. 22 736/1905 und des franz. Nr. 359 398. Die

Reaktion geht äußerst glatt vor sich; Esterbildung tritt nicht ein. Die mannigfachen Schwierigkeiten, die einer glatten Überführung der Anthranilsäure in die Phenylglycin-o-carbonsäure sich entgegenstellen, kommen hier in Wegfall. Die Reaktion verläuft auch viel glatter, wie die zwischen Salicylsäure und Chloressigsäure.

Es ist nicht notwendig, von isolierter bzw. fertig gebildeter Thiosalicylsäure auszugehen, man kann vielmehr auch in der Weise verfahren, daß man das bei der Einwirkung von Diazoanthranilsäure auf Natriumpolysulfid erhaltene Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure umsetzt. Diese Darstellungsmethode ist durch das deutsche Reichspatent 181 658, durch brit. Patent 11 174/1906 und franz. Patent 366 612 geschützt.

Es ist naheliegend, daß eine ökonomische Beschaffung dieses wichtigsten Ausgangsmaterials für den Ausbau des in Betracht kommenden Gebietes von ausschlaggebender Bedeutung ist. Wir begegnen daher in der Patentliteratur verschiedenen Verfahren, welche auf gleicher Grundlage die Gewinnung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure bzw. ihrer Substitutionsprodukte anstreben.

Nach dem brit. Patent 6930/1907 wird die Phenylthioglykolsäure dargestellt, indem man Chloressigsäure auf das Reaktionsprodukt von Diazoanthranilsäure und Schwefelnatrium einwirken läßt. Das Natriumpolysulfid in jenem Verfahren wird hier durch Natriumsulfid ersetzt, sonst bleibt alles unverändert. Nach vorliegenden Erfahrungen wird aber dadurch das Ergebnis wesentlich beeinträchtigt. Es steht nach verschiedenen Versuchen fest, daß durch die Verwendung von Polysulfid in qualitativer und quantitativer Beziehung eine bessere Ausbeute an Phenylthioglykol-o-carbonsäure erzielt wird. Vielleicht ist dieser Tatsache Rechnung getragen in dem franz. Patent 380 053, nach welchem die Phenylthioglykol-o-carbonsäure durch Einwirkung von Chloressigsäure auf das Reaktionsprodukt von Diazoanthranilsäure auf Xanthogenate dargestellt wird. Dieses Verfahren läuft auf den Ersatz des Natriumpolysulfids durch eine andere komplexere Schwefelverbindung — die Xanthogensäure — hinaus. Das Prinzip des Verfahrens ist aber das gleiche geblieben; es wird nicht erst die Thiosalicylsäure durch Reduktion der Phenylcarbonsäure-o-xanthogenalkylester



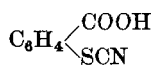
dargestellt, sondern man läßt auf diese direkt Chloressigsäure, vorteilhaft in Gegenwart von Alkali, einwirken, wobei gleichzeitig mit der Spaltung der Xanthogenester die Substitution in der Mercaptangruppe erfolgt.

Den behandelten Verfahren zur Gewinnung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure liegt eigentlich stets die Thiosalicylsäure zugrunde. Für ihre Darstellung

<sup>1)</sup> Nach einem im Physikalischen Verein und im Bez.-Verein Frankfurt am 29./2. gehaltenen Vortrag.

<sup>2)</sup> Diese Z. 19, 615 (1906).

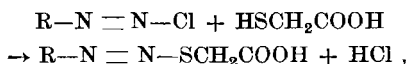
im Laboratorium eignet sich sehr gut die Reduktion der o-Rhodaibenzoessäure



mit Schwefelnatrium. Im großen Maßstabe wird sie am billigsten durch Reduktion des Einwirkungsproduktes von Diazoanthranilsäure auf Natriumpolysulfid mit Schwermetallen in alkalischer Lösung hergestellt. Das Verfahren ist in der Anmeldung K. 32 070 IV/12o vom 16./5. 1906 beansprucht. (Franz. Patent 366 612, brit. Patent 11 174 1906.)

Ein anderes Verfahren zur Darstellung der Thiosalicylsäure bildet den Gegenstand der Patente 189 200 und 193 200; es beruht auf der bekannten Beweglichkeit des Halogenatoms in der o-Chlorbenzoessäure in Gegenwart von Kupferpulver. Man erhitzt o-Chlorbenzoessäure in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen mit Alkalisulfhydraten oder Alkalisulfiden. Im letzteren Falle entsteht neben der Thiosalicylsäure noch Dithiosalicylsäure. Dem Verfahren steht die relativ schwierige Beschaffbarkeit von o-Chlorbenzoessäure im Wege.

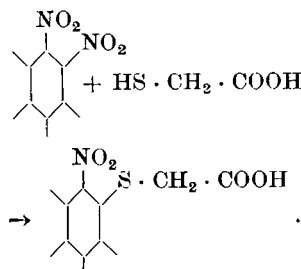
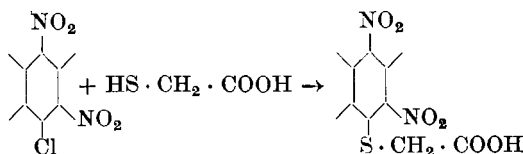
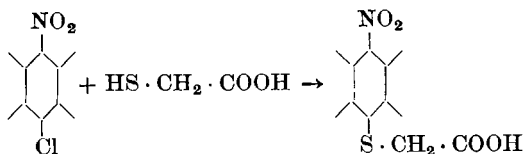
Ein prinzipiell abweichendes und gewerblich sehr wertvolles Verfahren zur Gewinnung von Arylthioglykolsäuren ist in dem D.R.P. 194 040 und den beiden Zusatzanmeldungen K. 30 153 und K. 30 451 beschrieben. Hiernach erfolgt die Darstellung durch Kombination von Diazoniumsalzen mit der Thioglykolsäure, wobei direkte stickstoffhaltige Kombinationsprodukte erhalten werden,



die beim Erwärmen den Stickstoff verlieren und glatt in die Arylthioglykolsäuren übergehen. Die Zersetzung wird vorteilhaft in alkalischer Lösung, zweckmäßig in Gegenwart von Kupferpulver, vorgenommen. Das Verfahren bildet auch Gegenstand verschiedener ausländischer Patente, nämlich des franz. Patentes 359 398 und des brit. Patentes 22 736/1905.

Die Gewinnung der zu den besprochenen Verfahren erforderlichen Thioglykolsäure  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$  erfolgt durch Reduktion der bei der Einwirkung von Natriumdithionat, vorteilhafter Polysulfid, auf Chloressigsäure erhältlichen Reaktionsprodukte (D.R.P. 194 039, 180 875). Die Ausbeuten an dieser wichtigen Verbindung erreichen namentlich nach letzterem Verfahren nahezu die theoretisch mögliche.

Endlich sei noch ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäure erwähnt, welches namentlich in den Fällen gute Dienste leistet, in welchen ein Amin, das bei den meisten bisher besprochenen Verfahren das Ausgangsmaterial bildet, nicht zur Verfügung steht oder schwer zu beschaffen ist (Anmeldung K. 31 030 IV/12). Nach ihm erfolgt die Darstellung von Arylthioglykolsäure durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf Verbindungen mit reaktionsfähigen Halogenatomen oder Nitrogruppen in Gegenwart von Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln:



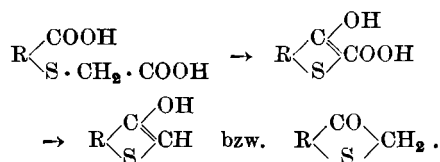
Eine Reduktion der Nitrogruppen erfolgt bei diesem Verfahren nicht.

Nach den geschilderten Verfahren ist eine sehr große Reihe von Arylthioglykolsäuren dargestellt und beschrieben worden. Verbindungen, die bislang als sehr schwer zugänglich galten, werden nunmehr in großem Umfange gewonnen und verarbeitet. Auch hier hat die Technik gezeigt, daß sie leicht in der Lage ist, sich die Produkte zu verschaffen, die sie für ihre Zwecke braucht.

Auf ähnlichen Prinzipien, wie sie oben für die Darstellung der Arylthioglykolsäuren beschrieben worden sind, beruht die Gewinnung der Methylthiosalicylsäuren. Sie ist in dem Patente 193 800, der Anmeldung F. 22 824 bzw. dem brit. Patente 593 1907 beschrieben. Man läßt auf die Thiosalicylsäure oder das Einwirkungsprodukt von Diazoanthranilsäure auf  $\text{Na}_2\text{S}$  oder Xanthogenate oder auf die o-Rhodaibenzoessäure anstatt Chloressigsäure Alkylierungsmittel wie Chlormethyl, Alkylester der Schwefelsäure (Methylschwefelsäure) usw. einwirken.

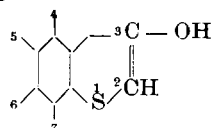
## II.

Aus den Arylthioglykol-o-carbonsäuren erfolgt die Bildung der Oxythionaphthene<sup>2)</sup> durch Wasser- und Kohlensäureabspaltung:



Die Ringschließung geht allgemein bei weitem leichter und glatter vor sich wie in der Indigoreihe.

<sup>2)</sup> Für die Nomenklatur ist folgendes Schema zugrunde gelegt:



Für die technische Darstellung der Oxythionaphthene und ihrer Derivate kommen folgende Verfahren in erster Reihe in Betracht:

1. Schmelzen der Arylthioglykol-o-carbonsäuren mit wässerigen Alkalien; es entsteht der Hauptsache nach die 3-Oxy(1)thionaphthen-o-carbonsäure und nur, wenn beim Ansäuern der alkalischen Schmelze zwecks Isolierung des Reaktionsproduktes starke Erwärmung eintritt, erfolgt auch unter Kohlensäureabspaltung gleichzeitig Bildung von Oxythionaphthen selbst, so daß man ein Gemisch der Oxythionaphthencarbonsäure mit dem Oxythionaphthen erhält. Das Verfahren bildet den Gegenstand des D.R.P. 192 075 und ist auch in den meisten ausländischen Staaten durch Patente geschützt, namentlich im franz. Patent Nr. 359 398, brit. Patent Nr. 22 736/1905 und im Patent 850 827 der Vereinigten Staaten.

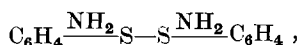
2. Vorteilhafter noch als das Schmelzen mit wässerigen Alkalien führt das Erhitzen eines pulverigen Gemisches der Arylthioglykol-o-carbonsäure mit Ätznatron auf Temperaturen von über 120° zum Ziele. Es genügt, wenn man z. B. die Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit drei Äquivalenten Ätznatron, also wesentlich weniger als dem eigenen Gewicht, mischt und dieses Gemisch dann kurze Zeit auf etwa 150° erhitzt. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren nahezu quantitativ. Im Prinzip kommt eigentlich dieses Verfahren auf ein Backen der Dialkalisalze der Arylthioglykol-o-carbonsäure hinaus. Es ist in dem D.R.P. 196 016 geschützt; eine etwas eigenartige Ausführungsform bildet den Gegenstand der Zusatzanmeldung K. 33 057. Dem genannten Patent entsprechen das franz. Patent 359 398 und das brit. Patent Nr. 16 907/1906.

3. Von grundlegender Bedeutung für die Überführung der Arylthioglykolsäure in die Oxythionaphthenderivate ist das Verfahren des D.R.P. 188 702, welches namentlich wegen seiner universellen Anwendbarkeit von besonderer Wichtigkeit ist. Es beruht auf der Beobachtung, daß die Phenylthioglykol-o-carbonsäure bzw. ihre Substitutionsprodukte bereits beim einfachen Erhitzen in das Oxythionaphthen bzw. seine Derivate übergeht. Führt man dieses Verfahren in geeigneten Verdünnungsmitteln aus, so erzielt man sehr gute Ausbeuten an den gesuchten Oxythionaphthenverbindungen. Dieses Verfahren ist insofern ursprünglich und ganz überraschend, als in der Indigo-reihe eine analoge Darstellung der Indoxyle durchaus unbekannt ist. Dabei gestattet das Verfahren die mannigfachsten Ausführungsformen. Ist die Arylthioglykol-o-carbonsäure durch Erhitzen in irgendeinem Medium in das entsprechende Oxythionaphthen übergeführt, so kann es ohne Isolierung direkt weiter auf den Farbstoff verarbeitet werden. Die Möglichkeit, dieses Verfahren in den verschiedensten Formen technisch durchzuführen, gab zu einer großen Anzahl von Patentgesuchen Veranlassung, bei welchen die Grundlage stets die gleiche ist: Überführung der Arylthioglykol-o-carbonsäure in das entsprechende Oxythionaphthen durch einfache Wärmezufuhr ohne Benutzung besonderer Kondensationsmittel. Verschieden ist lediglich die Umkleidung dieses

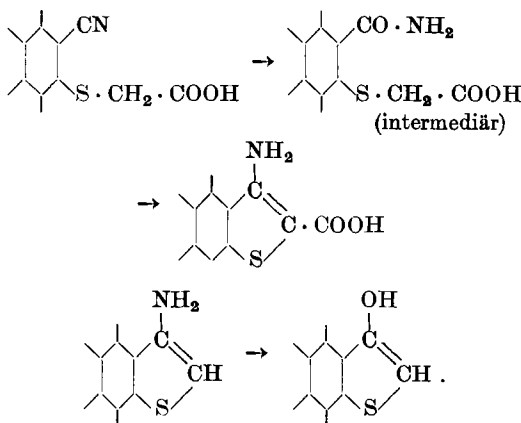
Grundprinzips. Von hierher gehörigen ausländischen Patenten seien namentlich das britische Nr. 16 100 1906 und das französische Nr. 359 398 erwähnt.

4. Auch saure Kondensationsmittel führen die Arylthioglykol-o-carbonsäure bzw. ihre Derivate in die Oxythionaphthene über. Am besten eignet sich hierzu Essigsäureanhydrid. Das Verfahren bildet den Gegenstand der deutschen Anmeldung K. 30 151 IV/120 und ist auch im Auslande patentiert. (Franz. Patent 359 398, brit. Patent 16 101/1096, Ver. St. Patent 850 827.) Man erzielt nach diesem Verfahren ausgezeichnete Ausbeuten.

5. Bei den vorerörterten Verfahren zur Darstellung der Oxythionaphthene bilden das Ausgangsmaterial stets Arylthioglykol-o-carbonsäuren. Das folgende, in den D.R.P. 184 496, 190 291 und 190 674 beschriebene Verfahren, welches sich ebenfalls auf die Darstellung von Thioindigoderivaten bezieht, bedient sich als Ausgangsmaterial des Anilins. Durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhält man in der Hauptsache das o- und p-Dithioanilin



welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze voneinander getrennt werden können. Die Hauptmasse des Reaktionsproduktes macht das o-Dithioanilin aus, dessen salzsaures Salz schwer löslich ist. Dieses Dithioanilin wird durch Reduktion in o-Amidothiophenol übergeführt, aus welchem man durch Einwirkung von Chloressigsäure die o-Aminophenylthioglykolsäure erhält. Diese führt man mittels der Sandmeyer'schen Reaktion in das Nitril über, welches beim einfachen Erhitzen mit Alkalien über die Amidothionaphthencarbonsäure in das Amidothionaphthen und schließlich das Oxythionaphthen übergeht. Der chemische Vorgang läßt sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Das Natriumsalz der Amidothionaphthencarbonsäure ist schwer löslich und scheidet sich aus der Reaktionsmasse ab. Es geht beim Erhitzen mit Alkalien oder weit leichter beim Erhitzen mit Säuren in das Oxythionaphthen über. Das gekennzeichnete Verfahren zur Darstellung von Thioindigoderivaten ist auch im Ausland geschützt und zwar durch brit. Patent Nr. 11 173/1906 und franz. Patent Nr. 366 811.

### III.

Hat man nun nach einem der vorgenannten Verfahren das Oxythionaphthen oder die Oxythio-

naphthencarbonsäure oder ihre Substitutionsprodukte erhalten, so erfolgt ihre Überführung in die Farbstoffe selbst durch einfache Oxydation. Die Oxydation des Oxythionaphthens zu Thioindigorot ist in dem D.R.P. 194 237 geschützt. Dem deutschen Patente entsprechen eine ganze Reihe ausländischer Patente, von denen hier namentlich die britischen Nr. 22 736/1905 und 23 316/1905, die französischen Nr. 359 398/399, das Ver. St. Pat. Nr. 819 348 erwähnt sein mögen. Die Oxydation kann sowohl mit neutralen als auch sauren oder alkalisch wirkenden Oxydationsmitteln ausgeführt werden. Ganz besonders bemerkenswert ist, daß auch Schwefel sich in vorzüglicher Weise für die Überführung der Thionaphthenderivate in Thioindigorot eignet. Diese Verwendung von Schwefel als Oxydationsmittel bildet den Gegenstand des Zusatzpatentes 194 254, des franz. Patentes Nr. 367 772 und des brit. Patentes Nr. 14 057/1906.

#### IV.

Im Rahmen der behandelten Verfahren zur Darstellung des Oxythionaphthens und des Thioindigorots liegt nun eine Reihe anderer inzwischen bekannt gewordener Verfahren. Nach ihnen erfolgt die Darstellung des Thioindigos und seiner Derivate durch Zusammenziehung der Kondensation mit der Oxydation. Wie vorhin bereits erwähnt, genügt einfaches Erhitzen der Arylthioglykol-o-carbonsäure zu ihrer Überführung in das Oxythionaphthen, wobei es vorteilhaft ist, das Erhitzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels auszuführen. Wählt man nun dieses Verdünnungsmittel derart, daß es auch eine oxydierende Wirkung ausüben kann oder ein besonderes Oxydationsmittel zu lösen instand ist, so schließt sich dann an die Oxythionaphthenbildung unmittelbar die Oxydation zu dem Farbstoff an. Ein derartiges Verfahren ist das in dem D.R.P. 187 586, sowie in dem franz. Patent Nr. 362 876, dem brit. Patent Nr. 4687/1906 und dem Ver. St. Patent 831 844 beschrieben, nach welchem die Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Nitrokohlenwasserstoffen erhitzt wird. In der ersten Phase, der Oxythionaphthenbildung, ist das Nitrobenzol Verdünnungsmittel, in der zweiten Phase, der Farbstoffbildung, Oxydationsmittel. Es handelt sich also hierbei um eine Zusammenziehung des Verfahrens des D.R.P. 188 702 mit dem des D.R.P. 194 237.

Man kann sich leicht von dem Mechanismus des behandelten Verfahrens überzeugen, wenn man das Reaktionsgemisch kurze Zeit nach dem Erhitzen in Wasser gießt; unter den Reaktionsprodukten findet man unveränderte Phenylthioglykol-o-carbonsäure, bereits gebildetes Oxythionaphthen und fertig oxydierten Farbstoff, die leicht voneinander getrennt werden können. Für die Tatsache, daß auch bei diesem Verfahren der Entstehung des Farbstoffes eine vollständige Oxythionaphthenbildung vorausgeht, ist der beste Beweis folgender kleine Versuch:

Fügt man dem Ansatz: Phenylthioglykol-o-carbonsäure und Nitrokohlenwasserstoff, einen reaktionsfähigen Aldehyd, z. B. Piperonal, in genügender Menge hinzu und erhitzt dann, so tritt absolut keine Farbstoffbildung ein: man erhält lediglich das Kondensationsprodukt zwischen dem Piperonal und dem Oxythionaphthen.

Das sogenannte Nitrobenzolverfahren eignet sich wohl sehr gut, um die Thioindigorotbildung im Laboratorium zu demonstrieren; für eine technische Gewinnung des Farbstoffes ist es aber weniger geeignet. Das Nitrobenzol wird bei der Oxydation teilweise reduziert, das dabei entstehende Anilin verbindet sich zum Teil mit noch nicht oxydiertem Thionaphthen, so daß bei dem Verfahren sehr viel Nebenprodukte entstehen, die in dem im Überschuß angewandten Verdünnungsmittel gelöst sind. Die Ausbeute bleibt, wie nachher noch erläutert werden soll, hinter der theoretisch möglichen weit zurück.

Auf ähnlicher Grundlage beruht das Verfahren der Anmeldung B. 43 545 IV/22e, sowie des franz. Patentes Nr. 368 775 und des brit. Patentes Nr. 17 558/1906. Nach diesem erfolgt die Farbstoffdarstellung, indem man die Arylthioglykol-o-carbonsäure, vorteilhaft in einem Verdünnungsmittel, mit Schwefel erhitzt. Auch hier liegt also lediglich eine Kombination der beiden vorhin genannten Verfahren vor. Bei der Beurteilung dieses Verfahrens muß überdies berücksichtigt werden, daß vor Einreichung der deutschen Anmeldung bereits durch die französischen Patente sowohl die Bildung des Oxythionaphthens durch Erhitzen der Phenylthioglykol-o-carbonsäure für sich oder in Verdünnungsmitteln als auch die Oxydation des Oxythionaphthens bekannt waren. Auch das in der Anmeldung F. 22 272 IV/22e, sowie in dem brit. Patente Nr. 29 765/1906 und Ver. St. Patent 868 295 beruht auf gleicher Grundlage. Nach diesem wird die Phenylthioglykol-o-carbonsäure durch Anwendung von Bisulfit unter Druck in Thioindigorot übergeführt. Bekanntlich zerfallen die Sulfite, namentlich beim Erhitzen unter Druck bei höherer Temperatur, in Schwefelsäure und Schwefel. Dieser oxydiert nun auch in diesem Falle das durch Wärmezufuhr aus der Phenylthioglykol-o-carbonsäure gebildete Oxythionaphthen zu dem Thioindigorot.

Tritt man den eben besprochenen Verfahren experimentell näher, so findet man stets, daß es sich nicht um etwas prinzipiell Neues, sondern lediglich um abweichende Ausführungsformen bekannter Verfahren handelt. Dabei treten diese Verfahren auch betreffs technischer Ausführbarkeit gegenüber den vorhin erörterten zurück. Nach dem Nitrobenzolverfahren wird nur etwa 50–55% Ausbeute an Farbstoff erhalten, und auch bei den anderen bleibt die Ausbeute weit hinter jener zurück, die man erzielt, wenn man die Phenylthioglykol-o-carbonsäure zuerst in einem geeigneten Verdünnungsmittel erhitzt, zu Oxythionaphthen kondensiert und hierauf zu dem Farbstoff oxydiert. Unter allen Umständen ist aber die Ausbeute bei diesen Verfahren eine weit geringere als jene, die mittels des Backverfahrens und daran anschließende Oxydation z. B. mit Schwefel zu erzielen ist. Ein Nachteil dieser sogenannten „Einphasenverfahren“ ist auch noch, daß die resultierenden Farbstoffe nicht in einer Form erhalten werden, die eine direkte Verwendung gestattet. Sie sind grobkristallinisch und stets auch durch Nebenprodukte der Reaktion verunreinigt, so daß eine weitgehende Umformung der Produkte erforderlich ist, wenn sie direkt verküppbar sein sollen.

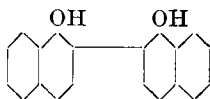
## V.

Eine Gruppe anderer Verfahren zur Darstellung von Thioindigorot wählt als Ausgangsmaterial Oxythionaphthencarbonsäure bzw. Oxythionaphthen und unterscheidet sich von den bisher behandelten lediglich durch Verwendung besonderer Oxydationsmittel. Hier seien in erster Linie die Verfahren der Patentanmeldungen F. 22 299 und F. 22 300, sowie der brit. Patente Nr. 1593/1907 und 1594/1907 genannt. Nach ihnen erfolgt die Oxydation der Oxythionaphthencarbonsäure durch Erhitzen mit Natriumthiosulfat auf Temperaturen über 100°. Hierbei wird durch die sauer wirkende Oxythionaphthencarbonsäure aus dem Thiosulfat Schwefel abgeschieden, welcher dann bei weiterem Erhitzen der Reaktionsmasse die Oxydation bewirkt. Die Angabe, daß man nach diesen Verfahren auch Oxythionaphthen selbst in Farbstoff überführen könne, ist unrichtig. Die saure Reaktion dieser Verbindung reicht nicht aus, um den für die Oxydation erforderlichen Schwefel aus dem Natriumthiosulfat abzuscheiden.

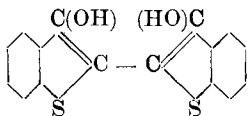
Nach der Anmeldung B. 44 988 sowie dem brit. Patent Nr. 4592/1907 und dem 1. Zusatzpatent Nr. 7328 zu dem franz. Patent Nr. 373 513 erfolgt die Oxydation des Oxythionaphthens durch Auflösen in Schwefelsäure und längeres Stehenlassen der Lösung. Dabei scheint sich in erster Reihe ein Schwefligsäureester des Leukothioindigorots zu bilden, welcher beim Erhitzen mit schwachen Alkalien verseift wird, wobei sich dann das Thioindigweiß zu Thioindigorot oxydiert.

Eine experimentelle Prüfung dieses Verfahrens ergibt, daß man danach eigentlich kaum Thioindigorot erhalten kann. Der Hauptsache nach bilden sich gefärbte Zersetzungsprodukte, die äußerst schwache, schmutzig braunrote Färbungen geben.

Den obigen Verfahren dürfte noch jenes der Anmeldung F. 22 174 IV/8n zuzuzählen sein, nach welchem die Überführung des Oxythionaphthens in Leukothioindigorot durch Behandeln mit Chlorsoda unter bestimmten Verhältnissen beschrieben ist. Es sei hier bemerkt, daß in gleicher Weise auch das Thioindigweiß durch Oxydation des Oxythionaphthens mit Eisenchlorid oder anderen, ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln zu erhalten ist. Diese Leukothioindigweißbildung ist in Parallele zu stellen mit der Darstellung des Dinaphthols durch Oxydation des Naphthols. Das  $\alpha$ -Oxythionaphthen stimmt in seinem chemischen Verhalten ziemlich weitgehend mit dem  $\alpha$ -Naphthol überein. Ebenso wie aus diesem durch Oxydationsmittel leicht das Dinaphthol zu erhalten ist



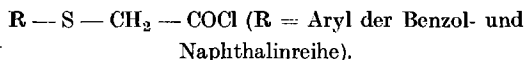
bildet sich aus dem Oxythionaphthen das Leukothioindigweiß:



## VI.

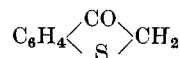
Bei den besprochenen Verfahren zur Darstellung von Thioindigorot und seinen Derivaten dienen als Ausgangsmaterial die Arylthioglykol-o-carbonsäuren. Es seien nun in folgendem einige bekannt gewordene Verfahren erläutert, bei welchen andere Ausgangsmaterialien in Betracht kommen: Zunächst sei hier das Verfahren der Patentschrift 191 112 besprochen, nach welchem von der Methylthiosalicylsäure ausgegangen wird. Nach diesem Verfahren wird der Farbstoff hergestellt, indem man die Methylthiosalicylsäure bzw. ihre Ester mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Man kann aber das genannte Ausgangsmaterial auch durch alkalische Kondensationsmittel, wie Ätzalkali, Natriumalkoholat usw. in Thioindigorot überführen (vergl. brit. Patent-Nr. 1592/1907), allein die Ausbeute ist eine äußerst geringe. Bessere Resultate erzielt man, wenn man an Stelle der Methylthiosalicylsäure von dem entsprechenden Nitril ausgeht und dieses durch Behandeln mit Alkalien in den Farbstoff überführt. Jedoch auch hierbei sind die Ausbeuten derartig gering, daß eine technische Verwertung des Verfahrens vorerst ausgeschlossen erscheint.

Bei dem Verfahren der Anmeldung B. 43 093, dem franz. Patent Nr. 367 431 und dem brit. Patent Nr. 14 191/1906 werden als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Thioindigorot und seinen Derivaten die Chloride der Arylthioglykolsäure benutzt:



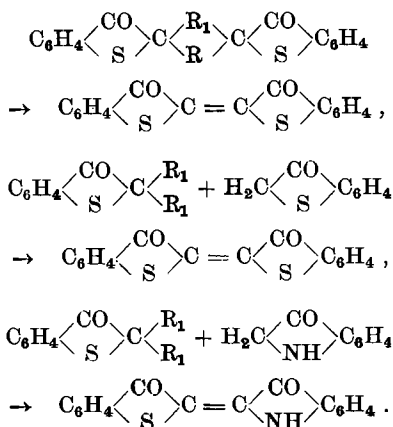
Die Ringschließung erfolgt durch Behandeln mit Aluminiumchlorid unter Abspaltung von Salzsäure. Das Verfahren gibt auch in den verschiedensten Ausführungsformen nur äußerst geringe Ausbeuten an Thioindigorot, so daß von einer technischen Verwertung nicht die Rede sein kann. Noch weniger günstig wie die Thioindigorotgewinnung verläuft diejenige der Derivate.

Einen ganz eigentümlichen Umweg zur Überführung des 3-Oxy(1)thionaphthens in das Thioindigorot schlägt das Verfahren der Anmeldung B. 44 503 ein. (Vgl. auch franz. Patent Nr. 374 287 und brit. Patent Nr. 28 240/1906). Nach diesem wird in erster Reihe eines der beiden Wasserstoffatome im Thiophenkern des Oxythionaphthens



durch Einwirkung von Halogen in Halogenoxythionaphthene übergeführt. Aus den Mono- und Dihalogenoxythionaphthenen erfolgt nun die Darstellung des Thioindigorots entweder durch Erhitzen für sich oder durch Erhitzen mit alkalisch wirkenden Salzen oder mit Alkalien selbst. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man die Dihalogenoxythionaphthene auf Oxythionaphthene selbst einwirken läßt, wobei ebenfalls Thioindigorot gebildet wird. Endlich soll sich das Verfahren zur Darstellung gemischter Thioindigoindigofarbstoffe eignen, indem man die halogensubstituierten Oxythionaphthene auf Indoxyl einwirken läßt. Das

Verfahren läßt sich durch folgende Formelbildung illustrieren:

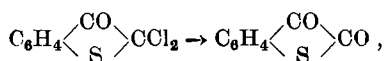


R bedeutet dabei entweder ein „H“ oder Halogenatom, R<sub>1</sub> ein Halogenatom.

Meiner Ansicht nach bringt dieses Verfahren keinen technischen Fortschritt in der Darstellung des Thioindigorots, da bereits die einfache Oxydation des Oxythionaphthens glatt zum Ziele führt, und andererseits hier die vorgängige Überführung des Oxythionaphthens in die Halogenderivate notwendig ist.

Zu berücksichtigen ist dabei, daß selbstverständlich die Halogenisierung des Oxythionaphthens als auch die Überführung in den Farbstoff mit Verlusten verknüpft ist.

Im Zusammenhang mit dem eben erläuterten Verfahren steht auch noch das Verfahren der Anmeldung B. 44 324 IV/22e. (Vgl. auch franz. Patent Nr. 374 287 und brit. Patent Nr. 10 541/1907.) Bei diesem dient als Ausgangsmaterial das aus den Dihalogenoxythionaphthenen leicht darstellbare 2,3-Diketodihydrothionaphthen,



welches dem Isatin der Indigoreihe entspricht. Dieses 2,3-Diketodihydrothionaphthen wird nun mit 3-Oxythionaphthen oder mit Indoxyl zu Thioindigorotfarbstoffen kondensiert. Auch nach diesem Verfahren kann man unsymmetrische Farbstoffe erhalten, auf die wir nachher noch zurückkommen werden.

Von der technischen Durchführbarkeit dieses Verfahrens gilt das gleiche, was von der Anmeldung B. 43 503 gesagt worden ist. Es ist nur noch umständlicher und bedeutet einen noch größeren Umweg.

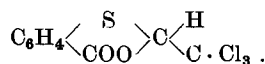
An dieser Stelle seien einige Verfahren besprochen, welche die Darstellung des 2,3-Diketodihydrothionaphthens betreffen. Nach der franz. Patentschrift 374 287 erfolgt seine Darstellung aus dem 3-Oxythionaphthen dadurch, daß man dieses zuerst durch Einwirkung salpetriger Säure in das Oxim des 2,3-Diketodihydro(1)thionaphthen überführt, dieses reduziert und das entstehende Amido-oxythionaphthen oxydiert<sup>3)</sup>. Zu der gleichen Ver-

bindung gelangt man nach den dort gemachten Angaben auch in der Weise, daß man 3-Oxy(1)thionaphthen in die Dihalogenverbindungen überführt und diese dann mit Wasser oder Essigsäure behandelt. Dem genannten franz. Patent entspricht auch eine deutsche Anmeldung B. 44 015 IV/12o, in welcher die Darstellung des 2,3-Diketodihydrothionaphthens über das Oxim beschrieben ist.

## VII.

Alle vorstehend erörterten Verfahren zur Gewinnung von Thioindigorot haben das Gemeinschaftliche, daß die ihnen zugrunde liegenden chemischen Reaktionen genau präzisiert werden können.

Es seien nun einzelne Verfahren behandelt, bei welchen der chemische Vorgang nicht aufgeklärt ist. Technisches Interesse besitzen, wie vorweggenommen sein mag, diese Verfahren nicht. Das eine besteht darin, daß die Thiosalicylsäure zuerst mit Formaldehyd bzw. Chloral oder Formaldehyd bzw. Chloral absplattendenden Verbindungen erhitzt wird. Die dabei entstehenden Kondensationsprodukte werden dann mit Alkali erhitzt, wobei sich unter Zugrundelegung von Chloral folgendes Kondensationsprodukt bilden soll:



Dieses Kondensationsprodukt wird nun erneut mit Alkali bei Temperaturen bis auf etwa 180° geschmolzen, wobei Produkte entstehen, die als „Leukverbindungen“ angesprochen werden. Wie aus der Beschreibung der unten erwähnten Patente hervorgeht, unterscheiden sich diese Produkte von Oxythionaphthen dadurch, daß sie nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen durch Oxydationsmittel oder durch Erhitzen mit Schwefel in Thioindigorot übergehen. Daß die Reaktionen komplex verlaufen, ergibt sich auch daraus, daß die Ausbeuten an rotem Farbstoff äußerst gering sind. Das Verfahren bildet den Gegenstand der Anmeldungen B. 43 209, B. 43 607, des D.R.P. 190 477, des franz. Patentes 367 709 und dessen zwei Zusatzpatenten Nr. 6584 und 7561, fernerhin des franz. Patentes 367 739 sowie der brit. Patente Nr. 14 192/1906, 14 507/1906 und 17 559/1906.

Versucht man, nach diesen Angaben Thioindigorot darzustellen, so wird man in den meisten Fällen nur sehr geringe Mengen von dem Farbstoff erhalten. Man sollte erwarten, daß hierbei zunächst Oxythionaphthen gebildet wird, indessen wird in den genannten Patentschriften das Kondensationsprodukt gleichfalls als Leukverbindung bezeichnet. Außer diesem Verfahren zur Darstellung von Thioindigorot sind in den genannten Patenten auch noch solche beschrieben, welche bereits in vorher besprochenen Patentschriften und Anmeldungen enthalten sind.

Die Überführung von Arylthioglykolsäuren



oder ihren Äthern und der Substitutionsprodukte dieser Verbindungen in Thioindigorot mittels saurer Kondensationsmittel, wie z. B. Phosphorsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure, Chlorzink, Natriumbisulfat, Chlorsulfonsäure, Aluminium-

<sup>3)</sup> Das Verfahren ist der Darstellung des β-Naphthochinons durch Oxydation von 1,2-Amidonaphthol nachgebildet.

chlorid sind in der brit. Patentschrift 28 578/1906 angestrebt, mit welcher zum Teil das franz. Patent 373 513 übereinstimmt.

## VIII.

## Homologe und Substitutionsprodukte des Thioindigorots.

Für die Darstellung von Homologen und Substitutionsprodukten des Thioindigorots bieten sich naturgemäß zwei Wege dar:

1. Aufbau aus Homologen oder substituierten Thiosalicylsäuren usw. nach den vorbeschriebenen Methoden.

2. Substitution von fertigem Thioindigorot.

Es ergeben sich hierdurch zahlreiche Variationsmöglichkeiten; welche Methode sich zur Gewinnung bestimmter Derivate des Thioindigorots am besten eignet, wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein.

In einer Reihe von Patenten ist ohne weiteres erwähnt, daß sich die betr. Verfahren auf die Darstellung von Substitutionsprodukten anwenden lassen, in anderen ist dies nicht besonders hervorgehoben, weil es sich von selbst versteht. Es ist aber auch eine größere Anzahl von Patentanmeldungen bzw. Patentschriften bekannt geworden, welche sich ausschließlich auf die Darstellung von Substitutionsprodukten des Thioindigorots beziehen, und die ich nunmehr gesondert besprechen möchte.

An dieser Stelle sei auch ausgeführt, was sich aus den bisherigen Tatsachen über den Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Nuance des Thioindigorots ergibt. Wenn man zur Kennzeichnung der Substitutionsprodukte das auf Seite 962 gegebene Schema benützt, so bewirken Substituenten in der Stellung 4 und 7, daß die Nuance nach Blau verschoben wird. Der Substituent in der Stellung 6 zieht die Nuance nach Rot, der Substituent in der Stellung 5 nach Blauviolett bis Schwarz. Von den Substituenten sind die Methyl-derivate durchschnittlich gelbstichiger als die Halogenderivate; Oxalkylgruppen besitzen etwa denselben aber etwas gesteigerten Einfluß wie Methylgruppen, Thioalkylgruppen ziehen die Nuance gegenüber Oxalkylgruppen nach Blau; Amidogruppen als Substituenten ziehen die Nuance nach Braun bis Violett.

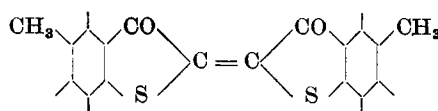
In der Anmeldung K. 31 163 wird die Darstellung von tetrasubstituierten Thioindigoderivaten beschrieben, welche darin besteht, daß man solche p-disubstituierte Phenylthioglykolsäuren mit Schwefelsäure behandelt, welche mindestens einen Halogensubstituenten enthalten. Das Bemerkenswerte bei dieser Reaktion ist dann, daß meist jede Sulfierung vermieden wird, und lediglich unsulfurierte Küpenfarbstoffe resultieren.

Man kann auch aus den Monochlorphenylthioglykolsäuren Dichlorthioindigo darstellen, nur muß man bei der Kondensation mittels Schwefelsäure solche Mittel mitverwenden, welche die Kondensation bzw. Oxydation fördern. Solche Mittel sind Schwefelsäureanhydrid, Borsäure, Ferrisalze, Quecksilber, Quecksilbersalze oder Nitrokörper. (Patentanmeldung K. 32 595.)

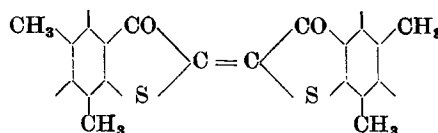
In dem Ver. St. Patent 877 743 ist auf gleicher Grundlage die Darstellung von Homologen des Thioindigorots beschrieben. Die Erfindung beruht darin, daß solche Methylphenylthioglykolsäuren mit

Schwefelsäure behandelt werden, welche mindestens eine Methylgruppe in p-Stellung zum Schwefel enthalten.

Das Dimethylderivat

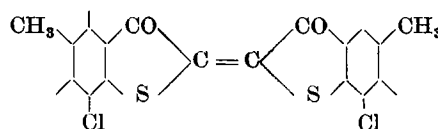


ist rotviolett; das Tetramethylderivat



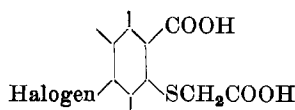
ist blauviolett, das Hexamethylderivat aus dem Pseudocumidin ist ebenfalls blauviolett.

Das Chlortolylderivat

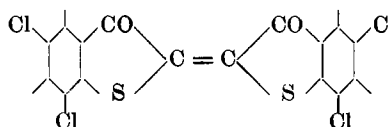


ist ein rotvioletter Farbstoff.

In der Anmeldung C. 14 855 ist die Darstellung eines Dihalogenthioindigos beschrieben, welcher das Chlor in der Metastellung zum Schwefel enthält. Es ist ein gelbroter Farbstoff; die Darstellung erfolgt, indem man die halogensubstituierte Phenylthioglykolcarbonsäure folgender Zusammensetzung

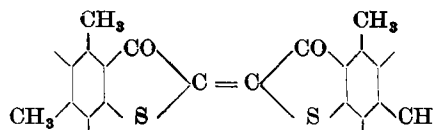


mit Nitrokohlenwasserstoffen erhitzt. Das gleiche Verfahren ist auch von anderer Seite, in dem franz. Patent 372 627 und den beiden Ver. St. Patente 848 354 und 868 295, beschrieben. In dem Ver. St. Patente 867 679 ist die Darstellung von Tetrahalogenthioindigoderivaten erwähnt, z. B.:



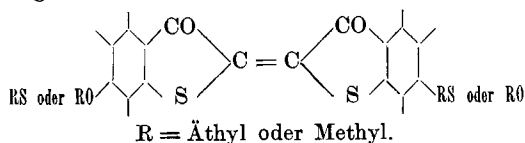
Es sind rotviolette Farbstoffe, ihre Darstellung erfolgt nach dem sogenannten Bisulfidverfahren. In der gleichen Weise geschieht die Darstellung von Thioindigoderivaten nach dem Ver. St. Patent 868 295. Namentlich sind dort einige Dimethylthioindigoderivate beschrieben. Das 6,6-Dimethylderivat färbt Wolle und Baumwolle in alizarinroten, das 5,5-Dimethylderivat, wie bereits oben erwähnt, in violetten Nuancen an.

In dem brit. Patent 2592/1907 ist die Darstellung des folgenden Tetramethylthioindigoderivates



mittels der Alkalischmelze aus der Dimethylphenylthioglykol-o-carbonsäure und Oxydation des entstandenen Oxythionaphthens beschrieben. Der Farbstoff erzeugt auf Baumwolle Alizarinrosanancen.

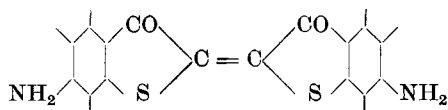
In den Patentschriften Nr. 867 305 und 867 306 der Vereinigten Staaten ist die Darstellung von einigen Oxalkyl- und Thioalkylthioindigoderivaten beschrieben. Von Interesse sind namentlich folgende:



Die Darstellung erfolgt durch Anwendung des Alkalischmelzverfahrens auf die entsprechenden Phenylthioglykol-o-carbonsäuren. Die Farbstoffe, welche den Oxalkylrest enthalten, färben gelbrot, die, welche den Thioalkylrest enthalten, alizarinrot.

Das gleiche Verfahren bildet auch den Gegenstand des brit. Patentes 1472/1907, doch ist in diesem auch die Darstellung der Farbstoffe nach den anderen bekannten Verfahren beschrieben: Kondensation der Phenylthioglykol-o-carbonsäure zu den entsprechenden Oxythionaphthenen mittels Wärmezufuhr in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und darauf folgende Oxydation der erhaltenen Oxythionaphthene, wobei bekanntlich auch beide Verfahren zu einer Operation vereinigt werden können. Diese Patentschrift bezieht sich übrigens auch noch auf die Darstellung der Farbstoffe, welche die bezeichneten Substituenten in der p-Stellung zum Schwefel enthalten, und von welchen dann die Oxalkylfarbstoffe tiefblau violett, die Thioalkylfarbstoffe grünschwarz färben.

Die Ver. St. Patentschrift Nr. 872 085 beschreibt die Darstellung eines Diamidthioindigos, welcher die beiden Amidogruppen in Metastellung zum Schwefel enthält:

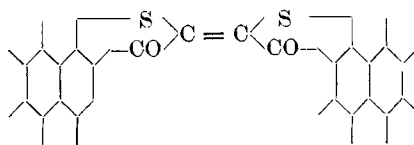


Die Darstellung erfolgt mittels der Alkalischmelze aus der Amidophenylthioglykol-o-carbonsäure. Der Farbstoff erzeugt braune Nuancen. Der entsprechende Farbstoff mit der „NH<sub>2</sub>“-Gruppe in der p-Stellung (Ver. St. Patent 872 086) färbt grünschwarz.

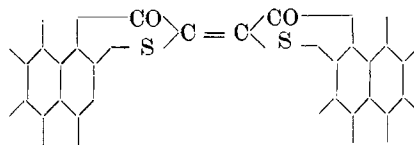
In den beiden deutschen Anmeldungen F. 23 002 und F. 23 033 ist die Darstellung von Thioindigoderivaten nach folgendem Verfahren beschrieben: Diamidthioindigoderivate werden entweder chloriert oder bromiert. Die Halogenisierung erfolgt durch Behandeln des Farbstoffs mit Halogen in einem Verdünnungsmittel. Dabei werden aus dem Diamidthioindigo, welcher die Amidogruppe in der Metastellung zum Schwefel enthält, orange färbende Farbstoffe, aus dem, welcher die Amidogruppe in p-Stellung zum Schwefel enthält, grünschwarze Farbstoffe erhalten. Das gleiche Verfahren bildet auch den Gegenstand des Ver. St. Patentes 872 585.

In der franz. Patentschrift 377 540 ist die Dar-

stellung von braunen Thioindigorotfarbstoffen der Naphthalinreihe beschrieben, und zwar handelt es sich um die beiden Farbstoffe:



und



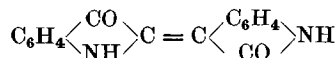
die auch den Gegenstand früherer Dissertationen, und zwar der Herren cand. phil. Ernst Kohn und J. Schmidt, bilden.

### IX.

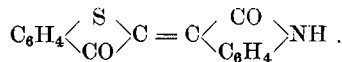
Thioindigorotfarbstoffe, welche den Oxythionaphthenrest nur einmal enthalten.

Von besonderer gewerblicher Wichtigkeit ist eine andere Gruppe von Thioindigorotfarbstoffen, welche den Oxythionaphthenrest nur einmal enthalten.

Bekanntlich entsteht durch Kondensation von Indoxyl mit Isatin ein Produkt, das Indirubin, von folgender Zusammensetzung:



Das Indirubin hat als Farbstoff keinerlei Verwendung gefunden, da es in der Küpe nicht genügend beständig ist. Überraschenderweise liegen nun die Verhältnisse in der Thioindigoreihe ganz anders. (Patente: D.R.P. 182 260, franz. Patent 366 875, brit. Patent 17 162/1906 und Ver. St. Patent 874 649) Kondensiert man Oxythionaphthen mit Isatin, so erhält man den von K. Albrecht dargestellten Thioindigoscharlach



Im Gegensatz zu Indirubin ist Thioindigoscharlach in der Küpe beständig, die Nuance ist ein volles gelbliches Scharlach, und die Färbungen sind von hervorragender Echtheit. In dem Zusatzpatent 182 261 ist eine Abänderung dieses Verfahrens beschrieben, welches darin besteht, daß man an Stelle von Isatin Isatinessigsäure zur Kondensation benutzt. Die Kondensation der Komponenten erfolgt in beiden Fällen außerordentlich leicht; es genügt, wenn sie in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Soda, Bicarbonat oder auch in Abwesenheit derartiger Mittel miteinander erhitzt werden. Die Ausbeute an Farbstoff ist nahezu quantitativ; die Kondensation verläuft ohne jede Nebenreaktion.

Die Darstellung des Thioindigoscharlach wird weiterhin angestrebt durch die Verfahren folgender Anmeldungen. Nach G. 22 907 (vgl. auch erstes Zusatzpatent Nr. 7342 zum franz. Patent 362 876, brit. Patent 10 405/1906, Ver. St. Patent 841 003)

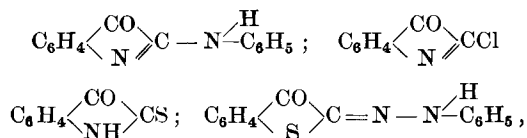


erfolgt die Synthese des gleichen Farbstoffs in der Weise, daß man die Bildung des Oxythionaphthens mit der Kondensation des Isatins vereinigt; Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird in einem Verdünnungsmittel mit molekularen Mengen Isatin auf höhere Temperaturen erhitzt. Durch die Wärmezufuhr geht die Phenylthioglykol-o-carbonsäure in das Oxythionaphthen über, worauf dann die Kondensation mit dem Isatin in der Weise wie nach Patent 182 260 erfolgt.

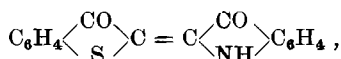
Eine weitere Abänderung hat das Verfahren in der Anmeldung C. 23 001 erfahren (vgl. auch zweites Zusatzpatent Nr. 7345 zum franz. Patent Nr. 362 876 und brit. Patent Nr. 10 405/1906). Nach diesem wird die Phenylthioglykol-o-carbonsäure nach bekannten Verfahren mittels Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Oxythionaphthen übergeführt und gleichzeitig mit dem Isatin kondensiert. Diese beiden Verfahren geben aber qualitativ wie quantitativ minderwertigere Ergebnisse an Kondensationsprodukt als das Verfahren des grundlegenden Patentes 182 260.

Nach den Anmeldungen B. 45 202 und B. 46 770 erfolgt die Darstellung analoger Farbstoffe in der Weise, daß man das Isatin durch Acenaphthenchinon ersetzt. Auch dieser Farbstoff färbt Wolle und Baumwolle in schönen gelbroten Nuancen an.

Die bisher beschriebenen gemischten Thioindigoindigofarbstoffe können als unsymmetrische Kondensationsprodukte angesprochen werden. Läßt man aber auf das Oxythionaphthen  $\alpha$ -Isatinderivate einwirken, wie z. B. das  $\alpha$ -Isatinanilid,  $\alpha$ -Isatinchlorid, Thioisatin oder Isatinarylhydrazin



so erhält man symmetrische Kondensationsprodukte:



welche violette bis blaue Küpenfarbstoffe vorstellen. Die Einführung von Halogenen in den Kern dieser Farbstoffe bewirkt ein Rötlicherwerden der Nuance. Durch Kondensation von Chloroxythionaphthen mit Chlorisatinchlorid erhält man ein Kondensationsprodukt, welches auf Baumwolle und Wolle sehr lebhafte und echte rotviolette Nuancen erzeugt. Diese Verfahren sind in den deutschen Patentschriften 190 292, 190 293, der Anmeldung G. 24 999, der Patentschrift 193 150, ferner im franz. Patent 375 459, brit. Patent 11 760/1906 und Ver. St. Patent 836 309 beschrieben.

Eine Reihe von Patenten bezieht sich auf die Halogenisierung fertig gebildeter Thioindigorotfarbstoffe bzw. der eben behandelten symmetrischen und unsymmetrischen Kondensationsprodukte. Die Halogenisierung erfolgt in der Weise, daß man die fertigen Farbstoffe in Gegenwart von Nitrokohlenwasserstoffen mit Brom oder Chlor bzw. Brom oder Chlor abgebenden Substanzen erhitzt. Diese Verfahren bilden den Gegenstand der Patente 191 097, 191 098, 196 349, der Anmeldungen G. 24 400,

G. 24 639, sowie des franz. Patentes 372 627 und des brit. Patentes 6490/1907.

Die besprochenen Patente bzw. Patentanmeldungen geben ein Bild über den jetzigen Stand der Forschungen auf dem Thioindigogebiet. Sie zeigen jedenfalls, daß innerhalb der kurzen Zeit eine sehr intensive Bearbeitung dieses Gebietes stattgefunden hat. Wohl ist noch manches auszubauen, aber immerhin sind bis jetzt schon neue Methoden gefunden und mannigfache neue Wege zur Erlangung der Verbindungen eröffnet worden. Jedenfalls hat die Chemie der organischen Schwefelverbindungen eine bisher unbekannte Bereicherung erfahren, die ihre Früchte sicherlich auch auf anderen Gebieten tragen wird, sobald die neuen Arbeitsergebnisse zum Rüstzeug wissenschaftlicher Forschung geworden sind.

Aber auch für die Technik sind Leistungen zu verzeichnen. Bisher sind zwei Farbstoffe der Thioindigogruppe in den Handel gebracht worden: Thioindigorot B und Thioindigoscharlach R, beide von Kalle & Co., A.-G. Infolge ihres großen Anwendungsgebietes — sie sind für sämtliche Textilfasern, vegetabilischen und animalischen Ursprungs, und für sämtliche Zwecke der Textilindustrie, Färberei, Druckerei zu gebrauchen — haben sie sich trotz der relativ kurzen Zeit sehr gut eingeführt. Thioindigorot B ist für die Herstellung von Buntwebeartikeln, namentlich für Dekorationszwecke, infolge seiner hervorragenden Licht- und Wetterechtheit sehr gut geeignet. Im Gemisch mit Indigo oder anderen echten Küpenfarbstoffen wird es zur Herstellung von violetten und lila Farbtönen gebraucht, die in gleicher Wasch- und Lichtechtheit bisher nicht erzielt werden konnten. Dazu kommt noch die Anwendung als Schwefelfarbstoff, denn Thioindigorot läßt sich sehr gut, wie die Schwefelfarbstoffe, aus Schwefelnatrium haltigem Bade färben.

Als Wollfarbstoff findet das Thioindigorot infolge der hervorragenden Wasch- und Walkechtheit und der von keinem anderen Farbstoff erreichten Licht- und Trageechtheit Anwendung in der Herstellung der Militärtuche, sowohl zum Färben der Offiziersmantel- als auch Mannschaftstuche. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist dem Thioindigorot in der Wollechtsfärberei in Gemeinschaft mit dem Indigo zur Herstellung von Färbungen zugewiesen, bei welchen der Indigoton nuanciert werden soll. In der Teppichindustrie, wo es auf wetter- und lichtechte Färbungen ankommt, hat das Thioindigorot viel Anerkennung gefunden.

Thioindigoscharlach ist erst seit etwa  $\frac{1}{2}$  Jahre im Handel und hat sich bereits einen sehr geschätzten Platz errungen. Namentlich findet dieses Produkt Verwendung als Ersatz für Alizarinrosa. Die Herstellung dieser Farbtöne mit Hilfe von Alizarinrot bietet ja viele Schwierigkeiten und ist sehr umständlich. Mit Hilfe von Thioindigoscharlach gelingt es in einfacher Weise, Alizarinrosatöne herzustellen. Für die Aufnahme dieses Produktes spricht ferner, daß es auch in den modernen Färbearparaten gefärbt werden kann. Die Tatsache, daß man heute alizarinrosaartige Färbungen in der Küpe auf Apparaten herstellen kann, ist berufen, eine Umwälzung in der Färbereiindustrie herbeizuführen.

Aber nicht nur als Baumwollfarbstoff, sondern auch als Wollfarbstoff findet dieses Produkt allgemeine Anerkennung. Bemerkenswert ist die Schönheit und Echtheit der mit Thioindigoscharlach hergestellten Besatztuche.

## Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

VON S. W. PARR.

(Eingeg. d. 23./1. 1906.)

Unter der vorstehenden Überschrift sind in dieser Zeitschrift wiederholt Abhandlungen erschienen. Die Verff. haben in einigen Fällen den Prozeß mehr oder weniger scharf kritisiert. Dr. L u n g e, der zuerst und meines Wissens auch zuletzt über den Gegenstand schrieb, hat stets daran festgehalten, daß die Methode für technische Zwecke von Wert sei. In der Hoffnung, daß ich zu dieser Frage einen Beitrag liefern kann, der seine Auffassung rechtfertigt, teile ich folgende Ergebnisse meiner Erfahrung mit.

Ein Überblick über die Streitfrage erübrigt sich wohl, da ein solcher in einem kürzlich er-

schienenen Artikel von Constam und Rougeot<sup>1)</sup> enthalten ist. Umsomehr muß aber in der folgenden allgemeinen Besprechung Stellung gegen über der Kritik genommen werden.

Zunächst ist es ungünstig, daß beim Experimentieren mit verschiedenen Proben von Natriumperoxyd die durch das Material absorbierte Feuchtigkeit nicht festgestellt wurde. Alle Ergebnisse, die sich auf Versuche mit Natriumperoxyd stützen, das gesiebt, gemahlen oder in einer anderen, die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft gestatten- den Weise behandelt worden ist, sind fraglich. Bei der Aufnahme von Feuchtigkeit durch Natriumperoxyd bildet sich  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>, und diese Verbindung bildet bei der hohen Reaktionstemperatur NaOH unter Wärmeentwicklung. Die Tatsache der Wärmezunahme kann leicht durch folgenden Versuch nachgewiesen werden. 10 g Natriumperoxyd wurden auf ein Uhrglas geschüttet und während einer Stunde der Luft eines feuchten Raumes ausgesetzt. Die Menge der aufgenommenen Feuchtigkeit betrug annähernd 0,5 g, wie aus der Gewichtszunahme hervorging. Dieses Material wurde dann unter bestimmten Bedingungen zu einer Verbrennung verwendet, so daß ein Vergleich möglich war mit der Temperaturerhöhung, die sich ergab, wenn das Natriumperoxyd der feuchten Luft nicht ausgesetzt war. Die Ergebnisse sind aus Tafel 1 zu ersehen:

Tafel 1.  
Wirkung der absorbierten Feuchtigkeit.

Natriumperoxyd	Brennstoff	Temperaturerhöhung	
		im Ganzen	im Durchschnitt
10 g $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,45$ g $\text{H}_2\text{O}$	0,5 g Benzoesäure	2,377°	2,374°
10 g $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,44$ g $\text{H}_2\text{O}$	0,5 g „	2,370°	
10 g $\text{Na}_2\text{O}_2$ ohne $\text{H}_2\text{O}$	Durchschnitt von 8 Proben	2,180°	2,180°
Temperaturerhöhung infolge der Absorption von $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .			0,194°

Beim Experimentieren mit den durch Sieben des gewöhnlichen Natriumperoxyds erhaltenen feineren Substanz erzielt man meist bessere Resultate. Dasselbe gilt für Natriumperoxyd, das in einem Mörser fein gestoßen ist. Aber in diesem fein gemahlenen Zustande nimmt es auch in höherem Maße Feuchtigkeit auf. Dies sollte in der Praxis mehr beachtet werden. In den Vereinigten Staaten ist deshalb von den Fabrikanten für Natriumperoxyd ein besonderes Verbrennungsverfahren vereinbart, um ein Peroxyd zu gewinnen, das möglichst frei von Wasser und Kohlensäure ist. Dieses Produkt wird luftdicht versiegelt in Zinnbüchsen von solcher Größe aufbewahrt, daß der ganze Inhalt auf einmal in den Glasbehälter entleert werden kann,

aus dem es weiter verwendet wird. Dadurch ist es möglich gewesen, ein Produkt von außerordentlicher Gleichmäßigkeit zu verwenden, wie eine fortgesetzte Reihe von Versuchen beweist, die sich über die letzten 4 Jahre erstreckt, seit dieses Material erhältlich ist. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch viel von der Art des Verschlusses abhängt. Flaschen mit den besten geschliffenen Glasstöpseln sind für diesen Zweck nicht zu gebrauchen. Ein Krug mit Hebelverschluß, ähnlich dem der Bierflaschen, ist bis jetzt allein als brauchbar befunden worden. In der folgenden Zusammenstellung ist ein Vergleich zwischen dem Peroxyd, das unter den oben beschriebenen Bedingungen aufbewahrt war, und dem besten sonst erhältlichen Material gezogen.

Tafel 2.

Vergleich zwischen Natriumperoxyd verschiedener Bezugsquellen.

Material	Temperaturerhöhung
$\text{Na}_2\text{O}_2$ von d. Standard Calorimeter Co. . . . Mittel von 8 Proben . . . .	2,180°
$\text{Na}_2\text{O}_2$ von König & Co., Leipzig-Pl. . . . . „ „ 8 „	$\left\{ \begin{array}{l} 2,223^\circ \\ 2,213^\circ \end{array} \right\}$ 2,218 im Durchschnitt
Höhere Ziffer für das deutsche Peroxyd . . . . .	0,038°

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 1796 (1906).

<sup>2)</sup> J. chem. soc. 14, 267a.