

### Zur Konstitution der Schwefel-Farbstoffe

Von W. ZERWECK, H. RITTER u. M. SCHUBERT

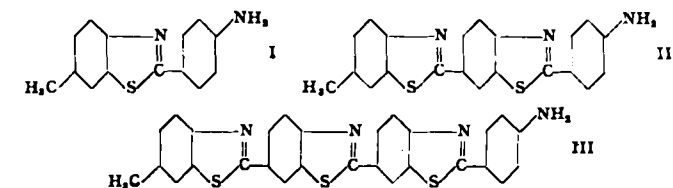
aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Mainkur der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Von den organischen Farbstoffen der Technik sind die Schwefelfarbstoffe, was ihre Bildungsweise und Konstitution betrifft, am wenigsten erforscht. Während bei den meisten Azo- und Triphenylmethanfarbstoffen, den Küpenfarbstoffen der Indigo-, Thioindigo- und Anthrachinon-Reihe die Konstitution nicht nur der Farbstoffe selbst, sondern auch ihrer Zwischenprodukte durch experimentell bewiesene Formeln wiedergegeben werden kann, ist dies bei keinem Schwefelfarbstoff bisher der Fall. Diese Tatsache ist angesichts der technischen Bedeutung dieser Farbstoffgruppe und des langen Zeitraumes, der seit ihrer Einführung verstrichen ist, erstaunlich. Die Ursache dafür beruht wohl in erster Linie auf der schwierigen Reindarstellung der Zwischen- und Endprodukte, die in der Schwefel- oder Polysulfidschmelze als amorphe, in nahezu allen Lösungsmitteln unlösliche Körper entstehen.

Im Werk Mainkur der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, jetzt Casella Farbwerke Mainkur, wurden in den Jahren 1930–1933 eingehende Untersuchungen über die Konstitution dieser Farbstoffgruppe durchgeführt, über deren Ergebnisse wir erst heute berichten können.

#### I. Zur Konstitution der Schwefelbackfarbstoffe (Bearbeitet von Max Schubert)

Unter Backfarbstoffen versteht man bekanntlich jene Schwefelfarbstoffe von meist gelber bis brauner Nuance, die durch Verbacken bestimmter aromatischer Stoffe, insbesondere von Aminen und Nitro-Verbindungen mit Schwefel, oder in manchen Fällen mit Schwefelnatrium, bei höherer Temperatur gewonnen werden. Über die Konstitution dieser Farbstoffe lag experimentelles Material bisher nicht vor. Die heute allgemein vertretene Ansicht, daß das Ringsystem einer Reihe von derartigen Farbstoffen durch Verkettung von Thiazol-Ringen gebildet werde, stützt sich lediglich auf die analoge Bildungsweise des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase, die selbst keine Schwefelfarbstoffe sind. Das Dehydrothiotoluidin, das durch Verbackung von p-Toluidin mit Schwefel entsteht, besitzt die Konstitution I, für die Primulinbase, die bei der gleichen Reaktion bei höherer Temperatur entsteht und kein einheitliches Produkt darstellt, nahm man die Konstitution II evtl. im Gemisch mit III an<sup>1)</sup>.

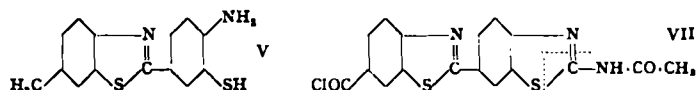


Wir stellten zunächst die Verbindungen II und III durch Kondensation von IV bzw. V mit VI und nachfolgende Reduktion der gebildeten Nitro-Verbindungen in reiner Form her<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> Pfizinger u. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1063 [1889].

<sup>2)</sup> M. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 558, 10 [1946]. Die o-Aminomerkaptane IV und V, sowie alle anderen o-Amino-arylmercaptane der vorliegenden Arbeit wurden durch alkalische Aufspaltung der entsprechenden 2-Aminobenzthiazole nach DRP. 492886 erhalten, die benötigten 2-Aminobenzthiazole ihrerseits durch Rhodanierung der betreffenden



Es handelt sich um gut krystallisierende Produkte von zitronengelber und goldgelber Farbe, in ihren Eigenschaften weitgehend mit der technischen Primulinbase übereinstimmend, jedoch zeigte sich, daß in der letzteren, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, noch andere Stoffe enthalten sein mußten. Durch Umsetzung mit starker Lauge oder konz. Schwefelnatrium-Lösung in der Wärme konnte aus der technischen Base nach restloser Entfernung des beigemengten Dehydrothiotoluidins ein gelbbrauner Extrakt erhalten werden, der aus wäßriger Lösung auf Baumwolle in einem klaren, kräftigen Gelb aufzog und durch Ausblasen mit Luft einen Niederschlag von gelbbraunen Flocken lieferte.

In diesem Extrakt lag vermutlich ein Gemisch der den Basen I, II und III entsprechenden o-Aminomerkaptane vor, die bei der Luftoxydation in die entsprechenden Disulfide übergingen. Zum Vergleich wurden auch diese Disulfide synthetisch hergestellt, und zwar die II und III entsprechenden durch Kondensation von o-Merkapto-p-toluidin (IV) und o-Merkapto-dehydrothiotoluidin (V) mit dem Chlorid VII in Pyridin.

Zur Darstellung von VII wurde 2-Acetamino-benzthiazol-6-carbonsäurechlorid mit 3-Merkapto-4-aminobenzoesäure kondensiert und mit Phosphor-pentachlorid in das Säurechlorid übergeführt. Durch Kochen der Kondensationsprodukte mit starker Lauge wurden nur die endständigen Acetaminothiazol-Ringe aufgespalten, während die beständigen Benzothiazol-Ringe, die erst in der Ätzkalischmelze gesprengt werden, dabei noch intakt bleiben und nachfolgend die Disulfide durch Luftoxydation abgeschieden. Sie erwiesen sich beim Disulfid aus V durch Mischschmelzpunkt, bei den II und III entsprechenden Disulfiden durch die Vergleichsfärbungen mit den aus der techn. Primulinbase isolierten Disulfiden als übereinstimmend. Insbesondere erwiesen sie sich wie diese als sehr schwer löslich in wäßrigem Schwefelnatrium und deshalb als technisch unbrauchbare Schwefelfarbstoffe.

Diese Disulfide bilden demnach den Übergang von der intensiv gelb-gefärbten, aber in Schwefelnatrium unlöslichen gereinigten Primulinbase (II und III) zu den eigentlichen gelben Schwefelbackfarbstoffen.

#### Untersuchung des Immedialgelb GG

Zur Konstitutionsaufklärung eines gelben Schwefelbackfarbstoffs benutzten wir das Immedialgelb GG, das durch Verschmelzen eines Gemisches von Dehydrothiotoluidin und Benzidin mit Schwefel, Aufschluß der Schmelze mit Lauge und Ausblasen des löslichen Reaktionsproduktes mit Luft erhalten wird. Nach A. von Weinberg<sup>3)</sup> besitzt der Farbstoff möglicherweise die Konstitution VIII, wobei die Stellung der Disulfid-Gruppen offen blieb.



Nach O. Lange<sup>4)</sup> ist außerdem wohl noch Schwefel in o-Stellung zur Diphenyl-Bindung des Benzidins eingetreten unter

Basen nach H. P. Kaufmann und M. Schubert DRP. 491223, 492885 oder durch Ringschluß der betr. Arylthioharnstoffe mit Brom nach

Hugershoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3121 [1903] bzw. DRP. 537105.

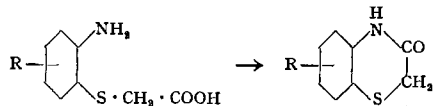
<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 63 A, 118 [1930].

<sup>4)</sup> Die Schwefelfarbstoffe 2. Auflage S. 54.

## Bildung eines Thiophen-Rings:

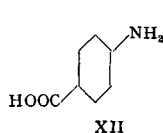
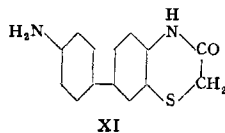
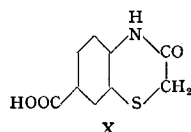
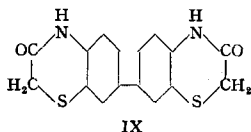


Wir unterwarfen den technischen Farbstoff der Ätzkalischmelze, die bereits *Gattermann* bei der Konstitutionsaufklärung des Dehydrothiokoluidins und der Primulinbase herangezogen hatte. Während aber *Gattermann* versucht hatte, die Spaltprodukte als Diazo-Verbindungen zu isolieren, wobei er die wichtige Mittelkomponente, die 3-Merkapto-4-amino-benzoesäure, nicht fassen konnte, kondensierten wir die verdünnte Schmelze mit Monochloressigsäure, wobei die gebildeten Merkapthane als Thioglykolsäuren festgelegt werden, die beim Ansäuern mit o-ständigen Amino-Gruppen Anhydride bilden. Letztere sind wohlkristallisierte Körper, die eine leichte Isolierung und Identifizierung ermöglichen.



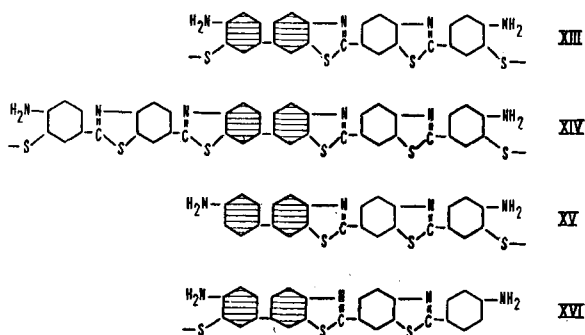
In vorliegendem Falle konnten folgende Spaltprodukte gefaßt werden:

1. das Anhydrid der Benzidin-di-o-thioglykolsäure IX (ca. 50%)
2. das Anhydrid der 4-Amino-3-thioglykol-benzoesäure X (ca. 40%)
3. das Anhydrid der Benzidin-mono-o-thioglykolsäure XI (ca. 2–3%)
4. p-Aminobenzoesäure XII (ca. 6–8%).



Sämtliche Produkte wurden durch Mischschmelzpunkt mit synthetisch hergestellten Produkten und durch Analysen identifiziert, die Gesamtausbeute betrug ca. 80% der Theorie.

Demnach lag im Immedialgelb GG mit größter Wahrscheinlichkeit ein Gemisch folgender 4 Farbstoffe vor:



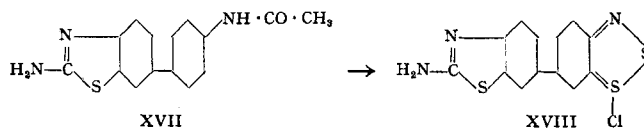
Davon mußte Farbstoff XIII nach den Mengenverhältnissen der Spaltprodukte IX und X den Hauptbestandteil bilden, was auch damit im Einklang steht, daß bei der technischen Farbstoffherstellung 1 Mol Benzidin auf 1 Mol Dehydrothiokoluidin verwendet wird. Der symmetrische Farbstoff XIV lag mit großer Wahrscheinlichkeit als Nebenprodukt vor. Die Bildung des Anhydrides XI und der p-Aminobenzoesäure XII in der Ätzkalischmelze bedingte das Vorhandensein der Farbstoffe XV und XVI im Immedialgelb GG.

Sämtliche vier Farbstoffe konnten synthetisch in reiner Form dargestellt werden.

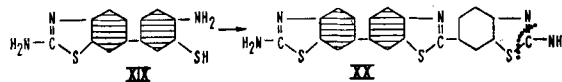
Am einfachsten gestaltete sich die Synthese von Farbstoff XIV: Durch Kondensation von Di-o-merkapto-benzidin mit 2 Mol des Chlorides VII in Pyridin, nachfolgende Aufspaltung der endständigen Aminothiazol-Ringe des Kondensationsproduktes mit 50%iger Kalilauge und Oxydation des kristallisierten Kaliummerkaptores in wäßriger Lösung durch Ausblasen mit Luft er-

hielten wir das gewünschte Disulfid als gelbbraunes Pulver. Dasselbe löste sich etwas schwerer als der technische Farbstoff, aber klar in Schwefelnatrium-Lösung und zog aus dieser Lösung in einem klaren grünstichigen Gelb, sehr ähnlich Immedialgelb GG, aber etwas farbschwächer auf Baumwolle.

Komplizierter gestaltete sich die Synthese des unsymmetrischen Hauptfarbstoffes XIII. Es zeigte sich zwar, daß bei der eben angeführten Synthese des Farbstoffs XIV auch stets das halbseitige Kondensationsprodukt nebenher entstand, das durch Extraktion mit alkoholischer Natriumdisulfid-Lösung abgetrennt und durch Aufspaltung mit 50proz. Lauge in den gewünschten Farbstoff übergeführt werden konnte. Aber dieser war nicht frei von Nebenprodukten; es wurde daher folgender Weg zur Synthese eingeschlagen: Monoacetbenzidin wurde durch Rhodanierung in das Aminothiazol XVII und dieses nach Entacetylierung durch Umsetzung mit Chlorschwefel nach R. Herz<sup>5)</sup> in das Thiaz-thioniumchlorid XVIII übergeführt:



Diese Thiazthioniumchloride lassen sich bereits durch kalte wäßrige Lauge zu den entsprechenden o-Aminomerkaptanen aufspalten, während dabei der Thiazol-Ring noch intakt bleibt. So konnte im vorliegenden Falle die halbseitige o-Aminomerkapto-Verbindung XIX erhalten werden, die durch Kondensation mit Chlorid VII Verbindung XX lieferte. Dieses Kondensationsprodukt, das allerdings nur in geringer Ausbeute gefaßt werden konnte, ließ sich nach Aufspaltung zum kristallisierten Kaliumsalz der Dimerkapto-Verbindung durch Ausblasen mit Luft in das gewünschte Disulfid überführen, das in sämtlichen Eigenschaften, insbesondere auch färberisch, mit Immedialgelb GG weitgehend übereinstimmte.



Durch Kondensation von Mono-o-merkapto-benzidin (aus XVII durch alkalische Aufspaltung) mit Chlorid VII, Aufspaltung des Aminothiazol-Rings des gebildeten Kondensationsproduktes mit 50proz. Lauge und Überführung in das Disulfid wurde Farbstoff XV erhalten. Er stimmte in der Nuance und Stärke der Färbung mit dem Typ weitgehend überein, unterschied sich aber von diesem durch die geringere Löslichkeit in Schwefelnatrium und seine Diazotierbarkeit auf der Faser, wobei er mit  $\beta$ -Naphtol gekuppelt ein klares Rot lieferte, eine Eigenschaft, die auch der technische Farbstoff in schwacher Form aufweist.

Ihm sehr ähnlich erwies sich Farbstoff XVI, der durch Kondensation von Merkaptan XIX mit Chlorid VI, nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe mit Zinn(II)-chlorid und Aufspaltung des Thiazol-Rings mit 50proz. Lauge erhalten wurde.

Eine Mischung der vier synthetischen Farbstoffe in dem berechneten Verhältnis lieferte eine mit Immedialgelb GG in allen Eigenschaften übereinstimmende Färbung, insbesondere wies diese auch die völlig gleichen Echtheiten auf.

Wie bereits eingangs erwähnt, wird Immedialgelb GG durch den Aufschluß des primären Schwefelungsproduktes mit Lauge oder Schwefelnatrium erhalten. Dabei bleibt meist ein nicht unerheblicher unlöslicher Rückstand als Nebenprodukt zurück. Auch dessen chemischer Charakter konnte aufgeklärt werden. Er erwies sich im wesentlichen als übereinstimmend mit dem zum Diamin reduzierten doppelseitigen Kondensationsprodukt aus Dimerkapto-benzidin und zwei Mol Chlorid VI der Formel XXI:



Es handelt sich dabei um einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen braungelben Körper.

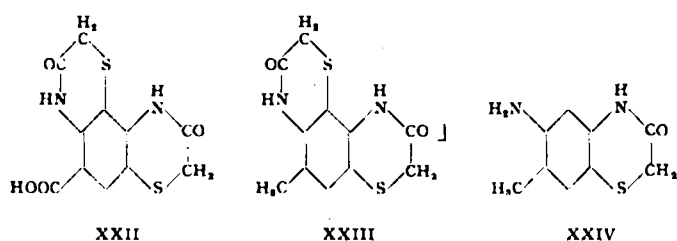
Somit ist eindeutig bewiesen, daß im Immedialgelb GG das Benzidin mit dem Dehydrothiokoluidin durch einen bzw. zwei Thiazol-Ringe verknüpft ist. Seine Löslichkeit in Schwefelnatrium beruht auf Disulfid-Gruppen in o-Stellung zu den Amino-Gruppen; der Eintritt des Schwefels vollzieht sich anscheinend nur glatt bei den Komponenten vor der Kondensation, dagegen schwer oder gar nicht bei den Kondensationsprodukten (XV, XVI und XXI). Die Bildung eines Thiophen-Ringes an der Benzidin-Molekel tritt nicht ein.

<sup>5)</sup> DRP. 360 690, 367 346 u. a.

## Untersuchung des Immedialorange C

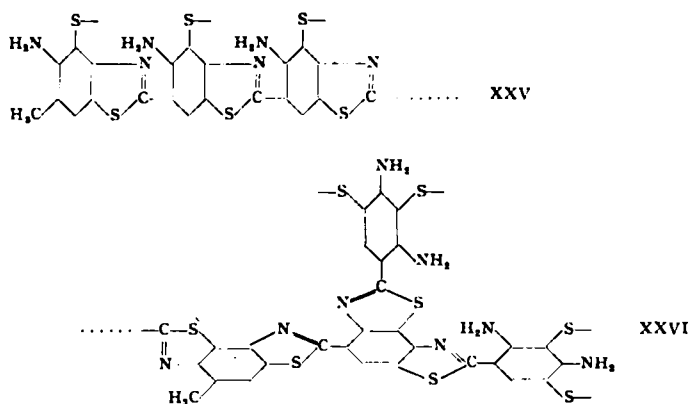
Ein weiteres wichtiges Ausgangsmaterial für Schwefelbackfarbstoffe ist das m-Toluyldiamin, aus dem *Weinberg* und *Lange* die ersten gelben und orangen Schwefelbackfarbstoffe herstellten<sup>9)</sup>. Auch für die Farbstoffe von diesem Typus konnte vermittle der Ätzkalischmelze mit Sicherheit bewiesen werden, daß ihr Farbstoffskelett durch Verkettung der Ausgangsbasis durch Thiazol-Ringe entsteht. So wurden bei der Ätzkalischmelze des Immedialorange C nach Kondensation mit Monochloressigsäure und Ansäuern der alkalischen Lösung folgende Spaltprodukte erhalten:

1. ca. 90% eines sodalöslichen, aus Pyridin in Nadeln kristallisierenden Körpers, der sich als Anhydrid der 2,4-Diamino-3,5-dithioglykol-benzoesäure erwies (XXII).
2. ca. 8% eines alkalilöslichen Körpers, dem Anhydrid der m-Toluyldiamin-di-thioglykolsäure (XXIII).
3. Aus dem salzsauren Filtrat des Rohanhydrids konnten noch geringe Mengen eines diazotierbaren, alkalilöslichen Körpers isoliert werden, nach der Analyse das Anhydrid einer Toluyldiamin-monothioglykolsäure (XXIV).



Sämtliche Körper fielen schon als Rohprodukte sehr rein an, die Gesamtausbeute betrug ca. 75% d. Th. XXII und XXIII wurden auch synthetisch mittels Rhodanierung von 2,4-Diaminobenzoesäure bzw. m-Toluylen-diamin hergestellt. Dabei zeigte sich bemerkenswerterweise, daß auch bei Verwendung eines Unterschusses an Rhodan stets die Dirhodan-Verbindung evtl. im Gemisch mit unverändertem Ausgangsmaterial erhalten wurde. Durch alkalische Aufspaltung dieser Dirhodan-Verbindungen bzw. der entsprechenden Diaminodithiazole, Kondensation mit Monochloressigsäure und Ringschluß durch Ansäuern wurden die Anhydride erhalten.

Nach den Mengenverhältnissen der Spaltprodukte müssen im Immedialorange C unter der Voraussetzung, daß XXIII und XXIV aus Endgliedern der Farbstoffmolekeln stammen, etwa 6–8 Molekeln m-Toluyldiamin durch Thiazol-Ringe verknüpft sein. Dafür, ob diese Verknüpfung gradlinig (XXV) oder verzweigt (XXVI) erfolgt, liegen keine Anhaltspunkte vor, ein synthetischer Aufbau solcher Farbstoffe ist bisher nicht gelungen



Zusammenfassend ergibt sich, daß das m-Toluyldiamin sich leicht in die Dimerkapto-Verbindung überführen läßt. Deren Verknüpfung durch Thiazol-Ringe führt zu Ringsystemen, die durch die Anhäufung endständiger Amino- und Merkapto-Gruppen zur Bildung farbstarker und leicht löslicher Schwefelbackfarbstoffe besonders befähigt sind.

<sup>9)</sup> DRP. 139430, 152595.

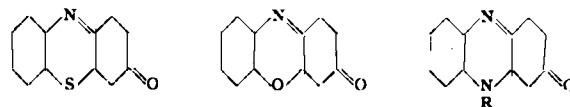
## II. Zur Kenntnis der Chinonimin-Schwefelbackfarbstoffe

(Bearbeitet von *Werner Zerweck* und *Heinrich Ritter*)

Unter Chinoniminschwefelbackfarbstoffen werden hier alle Schwefelbackfarbstoffe verstanden, die sich von Ausgangsmaterialien ableiten, welche die Gruppierung

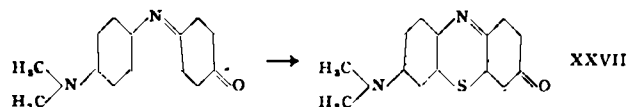


enthalten oder zu ihrer Bildung befähigt sind mit Einschluß der Phenthiazone, Phenoxazone und Phenazone:



Diese Farbstoffgruppe, deren einzelne Vertreter durch Umsetzung derartigen Ausgangsstoffe mit Polysulfid in wäßriger oder alkoholischer Schmelze entstehen, umfaßt vor allem die violetten, blauen, grünen, rotbraunen und schwarzen Schwefelbackfarbstoffe.

Die wichtigsten bisherigen Erkenntnisse über die Konstitution dieser Farbstoffe stützen sich insbesondere auf die Arbeiten von *Bernthsen*<sup>7)</sup> sowie von *Gnehm* und *Kaufler*<sup>8)</sup>, wodurch für einen derartigen Farbstoff, das Immedialreinblau bewiesen und für die übrigen Farbstoffe aus Chinoniminen sehr wahrscheinlich gemacht wurde, daß in der Polysulfidschmelze Thiazin- bzw. Thiazon-Ringe (XXVII) gebildet werden:



In neuerer Zeit hat *A. von Weinberg*<sup>9)</sup> insbesondere auf die leichte Bildungsweise der Schwefelbackfarbstoffe aus den entsprechenden 1,3,4-Trichlor-phenanthrazonen-2 hingewiesen. Von *Fierz* und Mitarbeitern<sup>10)</sup> wurden aufbauend auf diese Erkenntnisse für eine Reihe von Schwefelbackfarbstoffen Konstitutionsformeln aufgestellt, wobei sie sich vorwiegend auf die Analysen technischer gereinigter Farbstoffe stützten, deren Einheitlichkeit aber stark bezweifelt werden muß.

Die Arbeiten in Mainz über die Konstitution der Chinoniminschwefelbackfarbstoffe wurden wie bei den Backprodukten bewußt von der entgegengesetzten Seite her in Angriff genommen. Ausgehend von synthetisch gewonnenen Ringsystemen der Phenthazon- und Phenazon-Reihe, die als Grundskelett dieser Farbstoffe angenommen werden durften, sollten diese in stufenweisem Aufbau und in stetem Vergleich mit den entsprechenden technischen Produkten in möglichst einheitliche Schwefelbackfarbstoffe übergeführt werden. Vier Fragen standen im wesentlichen zur Beantwortung:

1. Wie verhalten sich die Ringsysteme des Phenthazons, des Phenazons und des Phenoxazons, das zum Vergleich herangezogen wurde, als solche beim Schwefeln, und wie unterscheiden sie sich dabei untereinander?
2. Wie beeinflußt der Eintritt von Substituenten in diese Ringsysteme die Schwefelung und die Eigenschaften der entsprechenden Schwefelbackfarbstoffe?
3. An welchen Stellen des Ringsystems erfolgt der Eintritt des Schwefels?
4. Wie sind die eingetretenen Schwefelatome weiterhin verknüpft?

### Das Verhalten des Phenthazons, des Phenazons und des Phenoxazons beim Schwefeln

Es ergab sich, daß der unsubstituierte oder gleichartig substituierte Phenthazon- und Phenoxazon-Ring sich bei der Schwefelung nahezu gleichartig verhalten. Dieser Befund war insofern überraschend, als Schwefelbackfarbstoffe der Oxazin-Reihe bisher überhaupt nicht bekannt waren, ja, in dem Handbuch für Schwefelbackfarbstoffe von *Lange*<sup>11)</sup> den Oxazinen die Eignung zur Bildung von Schwefelbackfarbstoffen gänzlich abgesprochen wird. Unsere Untersuchung ergab im Gegenteil, daß die Oxazin-Schwefelbackfarbstoffe sehr wertvolle Produkte darstellen,

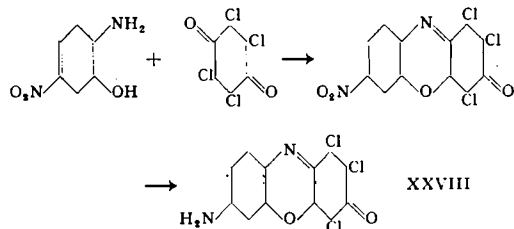
<sup>7)</sup> DRP. 141357, 135563, 153361.

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2618 [1915].

<sup>9)</sup> Naturwiss. 20, 945 [1932]; *E. Bernasconi*, Helv. Chim. Acta 15, 287 [1932]; *E. Keller* u. *Fierz*, ebenda 16, 585 [1933].

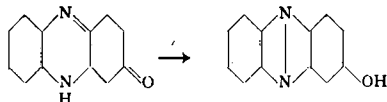
<sup>11)</sup> 1. Auflage S. 78.

so z. B. die Schwefelungsprodukte des 1,3,4-Trichlor-7-amino-phenoxazons-2 XXVIII bzw. der entsprechenden Acyl-Verbindungen, die durch Kondensation von 5-Nitro-2-amino-phenol mit Chloranil, nachfolgende Reduktion des Kondensationsproduktes und u. U. Acylierung entstehen<sup>11)</sup>.

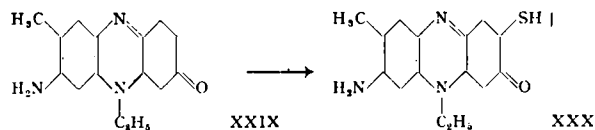


Der Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff im heterocyclischen Ring bewirkt bei ungefähr gleichbleibenden Echtheiten eine Verschiebung der Nuance nach der gelben Seite, die Farbstoffe zeichnen sich ferner durch große Farbstärke sowie ihr gutes Egalisierungsvermögen aus; jedoch wirkt die schwere Zugänglichkeit verschiedenartig substituierter Oxazine sowie der verhältnismäßig hohe Einstandspreis dieser Ausgangsprodukte hemmend auf den weiteren Ausbau dieser Farbstoffgruppe.

Der zwei N-Atome enthaltende Azon-Ring nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als er sich wesentlich resistenter gegen den Eintritt von Schwefel verhält als der Thiazon- und Oxazon-Ring. Das Phenazon selbst sowie seine Kernsubstitutionsprodukte liegen nicht als solche vor, sondern in der tautomeren Form als Oxyphenazine, wie durch die Untersuchungen von *Kehrmann* bewiesen ist, und bilden demnach ein ungeeignetes Vergleichsmaterial:

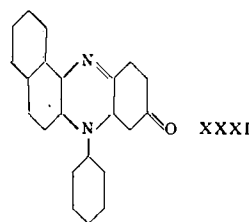


Die Untersuchungen wurden daher nur mit am Stickstoff substituierten Azonen, bei denen diese Umlagerung ausgeschlossen ist, durchgeführt. Ein derartiges Produkt liegt z. B. im N-Äthyl-6-methyl-7-aminophenazon XXIX vor, dem Ausgangsmaterial für den Thiogenpurpur. Beim Schwefeln mit butylalkoholischem Polysulfid ging dieses Azon in einen kristallisierten einheitlichen Körper über, der als das entsprechende Monomerkaptan XXX mit der Merkapto-Gruppe in o-Stellung zur Oxo-Gruppe identifiziert werden konnte.



Dieses Merkaptan ist noch kein brauchbarer Schwefelfarbstoff. Es zieht zwar auf Baumwolle in einem bläulichen Rot auf, ist aber gegen den Typ sehr farbschwach und außerdem im Licht wesentlich schlechter. Erst beim Verbacken mit Polysulfid bei 180° in Gegenwart von Kupfersalzen, also unter sehr energiereichen Bedingungen, geht dieses Merkaptan in einen Farbstoff von der Farbstärke und Nuance des Thiogenpurpurs über, und dementsprechend vollzieht sich auch beim Thiogenpurpur sowie einer Reihe anderer Azfarbstoffe die eigentliche Farbstoffbildung erst bei dieser hohen Temperatur.

Noch resistenter verhielt sich das sogenannte Phenyl-isorosindon XXXI, ein N-Phenyl-5.6-benzophenazon, das durch Kondensation von Phenyl-β-naphtylamin mit Nitrosophenol leicht zugänglich ist.



Beim Kochen mit alkoholischem Polysulfid schied sich aus der ursprünglich klaren Lösung zwar auch hier ein kristallisiertes Monomerkaptan aus, das sich aber selbst unter Anwendung intensivster Schwefelungsmethoden nicht mehr weiter schwefeln ließ,

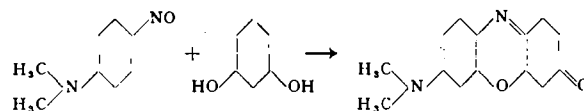
<sup>11)</sup> DRP. 622274, 631410.

während das entsprechende 5.6-Benzophenthiazon ohne besondere Schwierigkeiten einen dem Indocarbon CL ähnlichen schwarzen Schwefelfarbstoff liefert.

Dieser auffallende Unterschied zwischen dem Phenthiazon- und Phenazon-Ringsystem beruht wohl nicht nur auf der schweren Löslichkeit der Azon-mono-mercaptane, die sich aus der Schmelze abscheiden und dadurch der weiteren Einwirkung des Polysulfids entzogen werden, sondern auch auf der Verschiedenheit des Oxydationspotentials dieser beiden Ringsysteme.

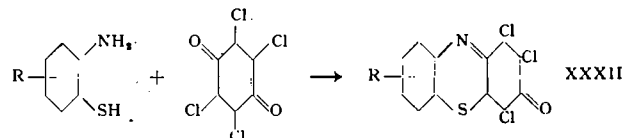
### Über den Einfluß von Substituenten und die Eintrittsstellen des Schwefels

Die Beantwortung dieser Fragen, hing davon ab, wie weit geeignete Methoden zum Aufbau substituierter Ringsysteme der Phenthiazone, Phenoxazone und Phenazone zur Verfügung standen. Zur Herstellung der Oxazone und Azone waren die Möglichkeiten nur beschränkt. Beispielsweise lassen sich erstere außer nach den bereits genannten Verfahren durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Resorcin erhalten, jedoch sind die Aus-

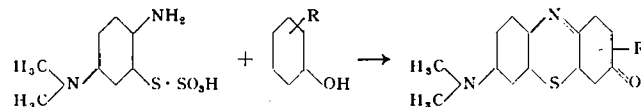


beuten oft nur unbefriedigend oder nur ganz bestimmte Substitutionsprodukte zugänglich.

Dagegen standen für Synthesen von substituierten Phenthiazonen zwei sehr ergiebige Reaktionen zur Verfügung: einmal lassen sich o-Aminoarylmercaptane nach bekanntem Verfahren mit Chlorchinonen, insbesondere mit Chloranil, sehr glatt zu den entsprechenden Chlorphenthiazonen XXXII kondensieren:

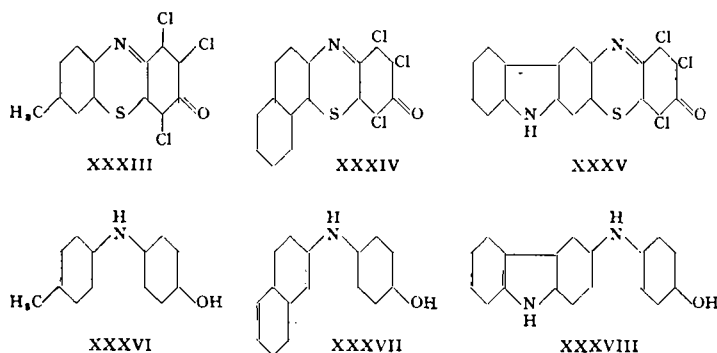


Damit waren ausgehend von verschiedenartig substituierten o-Amino-aryl-mercaptanen eine große Reihe im benzoiden Kern substituierter Phenthiazone zugänglich. Die Chloratome im chinoiden Kern sind dabei nicht als Substituenten zu werten, da sie erfahrungsgemäß in der Polysulfidschmelze besonders leicht durch Schwefel ersetzt werden. Um in den chinoiden oder besser gesagt in den die Oxo-Gruppe tragenden Kern nicht abspaltbare Substituenten einzuführen, diente eine zweite Methode, wobei o-Aminoarylthiosulfosäuren, insbesondere die p-Amino-dimethylanilin-thiosulfosäure mit verschiedenartig substituierten Phenolen zusammenoxydiert und dann mit konz. Schwefelsäure der Ringschluß bewirkt wurde:

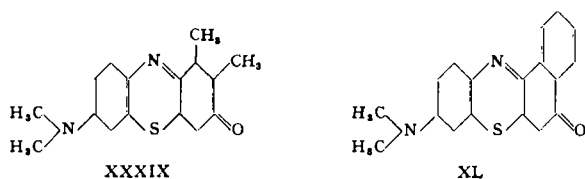


Mit Hilfe dieser beiden Methoden wurde nun das Ringsystem des Phenthiazons in einer Unzahl von Einzelversuchen systematisch durch Substituenten abgetastet und deren Einfluß auf die Bildung und Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe untersucht. Diese mühsame Arbeit führte zu einer Reihe wichtiger Ergebnisse.

Zunächst einmal erbrachte sie die Bestätigung der Thiazon-Struktur sämtlicher untersuchter Indophenolschwefelfarbstoffe, die zwar die Voraussetzung unserer Untersuchungsmethode gebildet hatte, bisher aber nur für das Immedialreinblau durch die Arbeiten von *Gnehm* und *Kauffer* bewiesen war. Wie dort beim Methylviolett, so konnte nun, um nur drei der wichtigsten Beispiele herauszugreifen, bei den Trichlorthiazonen XXXIII, XXXIV und XXXV die grundsätzliche Übereinstimmung der daraus gewonnenen Schwefelfarbstoffe mit den aus den entsprechenden Diphenylamin-Derivaten XXXVI, XXXVII, XXXVIII hergestellten technischen Produkten, nämlich dem Schwefelrotbraun, dem Indocarbon CL und dem Hydronblau R festgestellt werden.



Mit Ausnahme eines geringfügigen Nuancenunterschieds, der von der größeren Reinheit der Thiazonfarbstoffe herrührt, wichen die beiden Farbstofftypen in keiner Weise voneinander ab, insbesondere nicht in den Echtheitseigenschaften. Die Übereinstimmung zwischen Thiazon- und Chinonimin-Verbindungen erstreckt sich aber nicht nur auf solche Produkte, die erfahrungsgemäß wertvolle Schwefelfarbstoffe liefern, sondern sie wurde auch durch die negativen Ergebnisse voll bestätigt. So zeigte sich, daß beim Eintritt auch nur eines nicht abspaltbaren Substituenten, beispielsweise einer Methyl-Gruppe in die chinoiden Ringseite der Thiazone oder Chinonimin-Derivate kein vollwertiger Schwefelfarbstoff bei der Schwefelung entsteht. Insbesondere führt die Blockierung der 3- und 4-Stellung etwa durch Kondensation von p-Amino-dimethylanilinithiosulfosäure mit o-Xylenol oder  $\alpha$ -Naphthol (XXXIX und XL) in Übereinstimmung mit den entsprechend substituierten Indophenolen zu ganz farb-schwachen, vom Immedialreinblau auch in der Nuance stark abweichenden Produkten.



Schwefelungsprodukte aus Thiazonen mit Substituenten in der 1-Stellung zogen zwar aus der Hydrosulfidküpe in kräftigen Farbtönen auf Baumwolle, erwiesen sich aber als sehr schwer löslich in Schwefelnatrium und deshalb als Schwefelfarbstoffe un-verwendbar.

Die 1,3,4-Stellung im Thiazon muß frei oder durch abspaltbare Substituenten besetzt sein; das war eine grundlegende Erkenntnis.

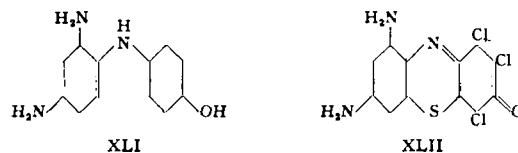
Dagegen bleibt beliebige Substitution im benzoiden Kern ohne Wirkung auf die Schwefelung als solche, beeinflusst aber die Nuance, Farbstärke, Löslichkeit und Echtheitseigenschaften der gebildeten Schwefelfarbstoffe entscheidend.

Was die Nuance betrifft, so führt Substitution durch Alkyl-, Aryl-, Acylamino- oder Halogen-Gruppen ebenso wie beim unsubstituierten Phenthiazon-2 zu braunen Farbstoffen. Der Eintritt der stark auxochromen Amino-, Alkylamino-, Arylamino- oder Hydroxyl-Gruppe aber zu blauen bis violetten Farbstoffen etwa vom Typus des Immedialneublau und der Immedialindone. Das Anfügen eines Benzo-Restes in 7,8-Stellung liefert ein Schwarz, das bereits erwähnte Indocarbon CL, ebenso das 5,6-Benzotrichlor-phenthiazon, während durch Einführung von Amino-Gruppen in der 7-Stellung dieses Thiazons die Nuance nach Grün verschoben wird.

Es zeigte sich nun weiter, daß nicht nur der Farbton der Schwefelfarbstoffe aus gleichartig substituierten Phenthiazonen und Chinoniminen übereinstimmte, sondern damit auch meist die Grundfarbe der ungeschwefelten Thiazone selbst, d. h. bei braunen, blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen wiesen auch die entsprechenden Thiazone bereits eine braune, blaue oder schwarze Eigenfarbe auf. Diese Übereinstimmung ließ sich nur dadurch erklären, daß bei der Polysulfidschmelze die ursprüngliche Substitution der benzoiden Ringseite der als Ausgangsmaterial verwandten Phenthiazone bzw. Indophenole ohne tiefgreifende Ver-

änderung erhalten bleibt und in der Tat konnte diese Vermutung durch eine Reihe experimenteller Ergebnisse weitgehend bestätigt werden. So ließ sich der braune Schwefelfarbstoff aus dem 7-Benzoylamino-phenthiazon unter Abspaltung der Benzoyl-Gruppe zu einem blauen Farbstoff verseifen, identisch mit dem Schwefelungsprodukt des 7-Aminophenthiazons. Die Amino-Gruppe muß demnach bei letzterem in der Schmelze intakt geblieben sein.

Dieser Befund warf nun auch Licht auf die Konstitution des Immedialschwarz V extra, des ersten Schwefelschwarz, das die technische Bedeutung der Schwefelfarbstoffe begründete. Man erhält es aus 4-Oxy-2',4'-dinitro-diphenylamin bzw. Oxydiamo-diphenylamin XLI, zu welchem ersteres in der Polysulfidschmelze reduziert wird. Das entsprechend 5,7-Dinitro-bzw. Diaminophenthiazon war auf dem üblichen Wege nicht zu erhalten, da das zum Aufbau benötigte 3,5-Dinitro-2-aminothiophenol bisher nicht zugänglich ist.

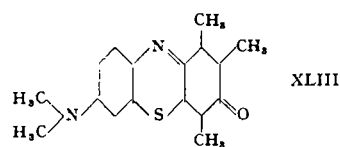


Schließlich konnte aber durch Nitrierung von 7-Amino-trichlor-phenthiazon in Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion das gewünschte 5,7-Diaminophenthiazon XLII erhalten werden, das bereits eine schwarze Eigenfarbe aufweist.

Bei der Schwefelung in alkoholischen  $\text{Na}_2\text{S}_x$  entstand daraus erwartungsgemäß ein schwarzer Schwefelfarbstoff, der mit Immedialschwarz V extra in allen charakteristischen Eigenschaften übereinstimmte, vor allem auch darin, durch Oxydationsmittel in ein Blau überzugehen. Ein sehr ähnlicher Farbstoff konnte auch aus dem 7-Aminophenoxazon auf ganz analoge Weise erhalten werden.

Das spricht dafür, daß im Immedialschwarz V extra nicht eine weitere Verkettung der benzoiden Ringseite durch Imino-Gruppen oder Thiazin-Ringe vorliegt, wie dies in verschiedenen Lehrbüchern diskutiert wird, sondern daß in dieser benzoiden Ringseite lediglich die beiden Nitro-Gruppen des Ausgangsproduktes zu Amino-Gruppen reduziert werden und als solche erhalten bleiben. Die Bildung eines zweiten Thiazin-Ringes kommt wohl schon deshalb nicht in Frage, weil nach den weiteren einwandfreien Versuchsergebnissen auf der benzoiden Seite auch beim Fehlen von Substituenten niemals Schwefel eintritt. Einerseits entstanden beim Schwefeln von solchen synthetischen Thiazonen, die bereits Schwefel in Form von Disulfid-Brücken oder Rhodan-Gruppen auf der benzoiden Seite enthielten, stets Farbstoffe mit wesentlich verschlechterten Echtheitseigenschaften, andererseits trat bei verschlossener chinoider Ringseite überhaupt keine Schwefelung ein.

Ein besonders anschauliches Beispiel mag dies charakterisieren: Das 1,3,4-Trimethyl-7-dimethylaminophenthiazon XLIII, das durch Kondensation von p-Amino-dimethylanilinithiosulfosäure mit 2,3,6-Trimethylphenol erhalten wurde



ließ sich auch nach 40-stündiger Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{S}_7$  in kochendem Butylalkohol unverändert abscheiden.

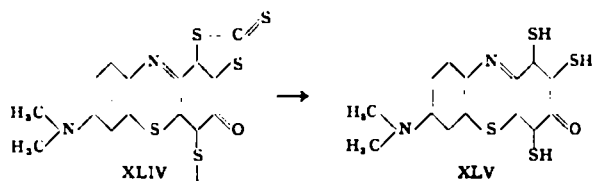
Damit ist die Beantwortung der Frage nach den Eintrittsstellen des Schwefels in das Thiazon-Ringsystem bereits vorweg genommen: Da auf der benzoiden Ringseite kein Schwefel eintritt und andererseits bei Blockierung der chinoiden Ringseite auch nur durch einen nicht abspaltbaren Substituenten kein normaler Schwefelfarbstoff mehr entsteht, so muß mit Sicherheit angenommen werden, daß in den typischen Chinoniminschwefelfarbstoffen die 1,3,4-Stellung des Phenthiazons durch Schwefel besetzt ist.

## Verknüpfung der in das chinolide Ringsystem eingetretenen Schwefelatome

Nach einer ziemlich allgemein vertretenen Ansicht, die auch in die meisten Lehrbücher Eingang gefunden hat, sind die Chinonimin-Schwefelfarbstoffe dadurch charakterisiert, daß die ihnen zugrunde liegenden Thiazone an beliebigen, ursprünglich unsubstituierten Stellen durch Disulfid-Brücken verkettet sind. Nach den bisher geschilderten Versuchsergebnissen war bereits die Eintrittsstelle für Schwefel und damit auch für derartige Disulfid-Brücken auf die chinoide Ringseite der Thiazone beschränkt.

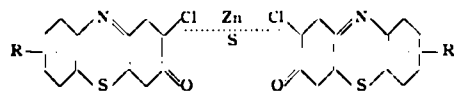
Durch weiteres experimentelles Material konnte nun auch der Beweis erbracht werden, daß derartige Thiazondisulfide noch keineswegs den Charakter von Schwefelfarbstoffen besitzen. Schon 1902 hatten *Meyenberg* und *Levy*<sup>12)</sup> durch Zusammenoxydation von p-Amino-dimethylanilin-thiosulfosäure mit o,o'-Dioxy-diphenyl-disulfid und nachfolgenden Ringschluß ein Methylviolett mit einer Disulfid-Gruppe in o-Stellung zur Oxo-Gruppe synthetisiert, das nach den Angaben des Patents bereits einen typischen Schwefelfarbstoff darstellen soll. Die Nacharbeitung ergab, daß dieses Disulfid in völliger Übereinstimmung mit den in Mainkur hergestellten Monomerkaptanen bzw. Disulfiden der Azin-Reihe zwar in Schwefelnatrium löslich ist, aber in Bezug auf Affinität, Farbstärke und Echtheitseigenschaften noch keineswegs an die entsprechenden Farbstoffe der Polysulfidschmelze heranreicht.

Auch die ursprünglich in Mainkur vertretene Ansicht, daß erst der Eintritt von drei Disulfid-Brücken in den chinoiden Ring zu wirklichen Schwefelfarbstoffen führt, wurde durch die Synthese eines derartigen Disulfids widerlegt. Durch Einwirkung von Trithiocarbonat auf Trichlormethylviolett (1,3,4-Trichlor-7-dimethylamino-phenthiazon-2) entstand ein prachtvoll krystallisierter einheitlicher Körper, der nach der Analyse und dem chemischen Verhalten die Konstitution XLIV besaß:

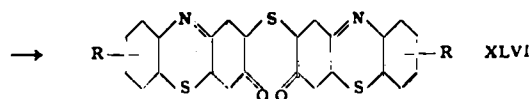


Durch reduktive Spaltung entstand daraus glatt das entsprechende Trimerkaptan XLV, das durch einen krystallisierten Trimethyläther charakterisiert wurde und sich durch Ausblasen der alkalischen Lösung mit Luft in das gewünschte Disulfid überführen ließ. Dieses dreifache Disulfid wich in den charakteristischen Eigenschaften, wie Farbstärke und Affinität, noch weitgehend von echten Schwefelfarbstoffen ab, insbesondere auch durch seine auffallend leichte Löslichkeit in Schwefelnatrium. Damit war einwandfrei festgelegt, daß auch die mehrfache Verkettung der Thiazon-Ringe durch Disulfid-Brücken nicht die enorme Affinitätssteigerung bewirkt, die wir in der Tat bei der Überführung niedrigmolekularer Thiazone vom Typus des Trichlor-dimethylamino-phenthiazons in Schwefelfarbstoffe beobachten. Es ist eben zu berücksichtigen, daß diese Disulfide im Färbebad ja nicht als solche vorliegen, sondern durch das Schwefelnatrium vollständig zu Merkaptanen aufgespalten sind; diese Merkaptan-Gruppen aber verleihen keine genügende Affinität und genügendes Ziehvermögen für die Faser, wenn nicht bereits das Grundskelett, an dem die Merkaptan-Gruppen haften, als solches stark substantiv ist.

Es mußte demnach eine stabilere, gegen Schwefelnatrium beständige Verknüpfung des Schwefels vorliegen und als solche kam zunächst die Monosulfid-Brücke in Frage. Auch derartige Monosulfide konnten nach einem von *Otto Bayer* in Mainkur aufgefundenen Verfahren durch Einwirkung von feinst verteilttem Zinksulfid auf Monochlorphenthiazone in reiner Form gewonnen werden (XLVI).



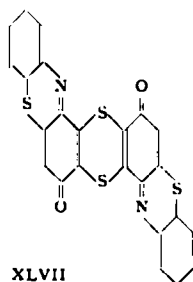
<sup>12)</sup> DRP. 140964.



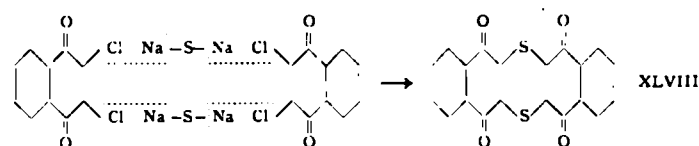
Sie wiesen zwar gegenüber den entsprechenden Monomerkaptanen bereits eine Affinitätssteigerung auf, reichten darin aber noch lange nicht an echte Schwefelfarbstoffe heran. Dagegen ließen sich aus diesen Monosulfiden durch Nachschwefeln mit Polysulfid glatt farbstarke typische Schwefelfarbstoffe gewinnen.

Dies führte im Zusammenhang mit anderen Erwägungen schließlich zu der Vermutung, daß in den Schwefelfarbstoffen vielleicht zwei in o-Stellung zueinanderstehende Monosulfid-Brücken in der 3- und 4-Stellung zwei Thiazonmolekeln miteinander verknüpfen, also ein Thianthren-Ring vorliege (XLVII).

Ein chinoides Thianthren-Derivat war bereits bekannt. Durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf 2,3-Dichlornaphthochinon in wäßriger Suspension hatten *Brass* und *Köhler*<sup>13)</sup> in sehr glatter Reaktion Dibenzo-thianthrendichinon erhalten (XLVIII).



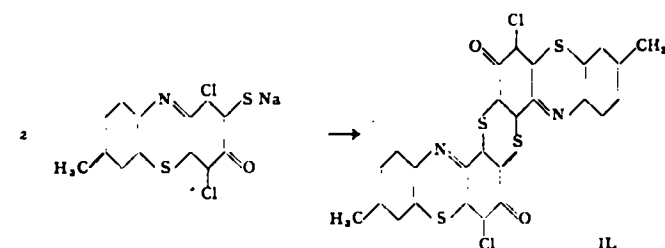
XLVII



XLVIII

Es bedeutete eine starke Stütze unserer Vermutung, als wir die gleiche Thianthren-Verbindung auch aus  $\alpha$ -Naphthochinon in der normalen wäßrigen und alkoholischen Polysulfid-Schmelze erhalten konnten. Aber immerhin ließ sich das Naphthochinon nicht ohne weiteres mit den Phenthiazonen vergleichen.

Die eindeutige Synthese der gewünschten Thiazonthianthrene, die uns nunmehr ausgehend von den entsprechenden Trichlorphenthiazonen gelang, erbrachte eines der wichtigsten Ergebnisse der ganzen Arbeit. In Anlehnung an die Methode von *Brass* wurde zunächst das 7-Methyl-1,3,4-trichlorphenthiazon-2 in wäßrig alkoholischer Suspension mit 1 Mol Schwefelnatrium bei 60–70° umgesetzt. Es bildete sich rasch eine klare Lösung des entsprechenden Monomerkaptids, aus der sich nach kürzester Zeit eine Krystallisation prachtvoll metallschimmernder Nadeln abschied. In diesen Krystallen lag nach der Analyse und dem ganzen chemischen Verhalten das gewünschte, noch zwei Chloratome enthaltende Thianthren vor (IL).



IL

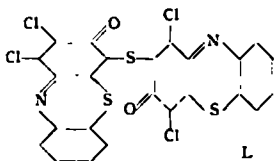
Die Reaktion wurde mit gleich günstigem Ergebnis beim entsprechenden 7-Dimethylamino- und 7,8-Benzo-trichlor-phenthiazon, sowie bei einem Oxazon-Derivat, dem 7-Amino-trichlorphenoxazon, durchgeführt. Mit Ausnahme des Thianthrens aus dem 7-8-Benzotrichlorphenthiazon, das infolge seiner schweren Löslichkeit nur in der Hydrosulfit-Küpe farbstarke normale Färbungen ergab, lösten sich sämtliche Produkte in Schwefelnatrium klar, wenn auch etwas schwerer als die technischen Schwefelfarbstoffe auf und färbten aus dieser Lösung die Baumwolle sehr farbstark und in klaren Tönen von einer bisher bei Schwefelfarbstoffen nicht bekannten Reinheit.

Die verringerte Löslichkeit in Schwefelnatrium sowie der von den Typen etwas abweichende Farbton dieser Thiazonthianthrene ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß diese noch zwei Chloratome in den chinoiden Ringen enthalten. Durch milde Nachschwefelung in Polysulfid konnten auch diese noch durch Schwefel in Form von Merkaptan- bzw. Disulfid-Gruppen

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2543 [1923].

ersetzt werden, wodurch den Typen noch wesentlich ähnlichere Farbstoffe erhalten wurden.

Die Thianthren-Ringbildung aus Trichlorthiazonen setzt voraus, daß nur die vicinalen 3- und 4-Stellungen zweier Molekeln beiderseitig durch Schwefel verkettet werden. Dagegen führt die Umsetzung des dem Thiazonringschwefel benachbarten Chloratoms in der 1-Stellung mit einer in der 1-, 3- oder 4-Stellung eingetretenen Merkaptid-Gruppe einer zweiten Thiazon-Molekel nur zu Monosulfiden. In den beiden letzteren Fällen ist dann der weitere Ringschluß zum Thianthren in der zweiten Molekel ausgeschlossen (L).

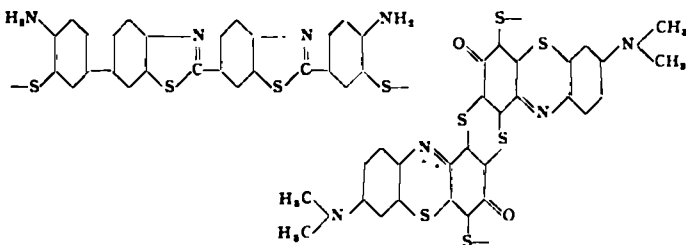


Dementsprechend konnten die reinen kristallisierten Thianthrene nur mit einer Maximalausbeute von 45% erhalten werden. Aus dem Filtrat ließ sich durch Ansäuern ein weiterer amorpher Farbstoffanteil abscheiden,

der etwas trübere und schwächere Färbungen ergab und in dem offenbar ein Gemisch von Sulfidmerkaptanen vorlag.

Nach diesen Ergebnissen erscheinen die Vorgänge in der Polysulfid-Schmelze weitgehend geklärt. Die Bildung des Dibenzothianthrendichinons aus  $\alpha$ -Naphthochinon in der Polysulfid-Schmelze, sowie die charakteristischen Eigenschaften der Thiazonthianthrene sprechen stark für das Vorhandensein dieses Ringsystems auch in den aus Indophenolen gewonnenen technischen Schwefelfarbstoffen. Da letztere mit Sicherheit Gemische verschiedener Farbstofftypen darstellen, liegen daneben wohl noch mehrfach verkettete Monosulfide vor. Sie enthalten außerdem, ebenso wie die Thianthrene, mit größter Wahrscheinlichkeit noch eine Disulfid-Brücke, da sie in der Hydrosulfit-Küpe mit Monochloressigsäure kondensiert in lösliche Thioglykolsäuren übergehen.

Die Gegenüberstellung von zwei synthetisch hergestellten Vertretern der Backfarbstoffe und Chinoniminschwef-



farbstoffe läßt nun auch die charakteristischen Unterschiede deutlich hervortreten.

Der erstere, der Hauptfarbstoff des Immedialgelb GG, ist durch Verkettung des als Ausgangsmaterial verwandten Benzidins und Dehydrothiotoluidins durch einen Thiazol-Ring entstanden und erhält durch den Eintritt von zwei Disulfid-Brücken seine Schwefelnatrium-Löslichkeit, ohne diese aber ist der Grundkörper eine völlig unlösliche, gelbbraune Base vom Typ der Primulinbase. Die Chinoniminschwefelfarbstoffe dagegen stehen in ihrem Aufbau den Küpenfarbstoffen weit näher als den Backprodukten. Die Löslichkeit in Schwefelnatrium wird hier durch die Disulfid-Brücken nur erleichtert, bei geeigneter Molekularstruktur wie im vorliegenden Fall aber schon durch die Verküpfung des chinoiden Systems allein bewirkt, das als solches bereits eine kräftige Grundfarbe aufweist und durch die Verkettung zum Thianthren starke Substantivität zur Faser erhält.

Mit dieser verhältnismäßig einfachen Formulierung lassen sich gewisse Vorgänge in der Polysulfidschmelze und verschiedene Eigenschaften einzelner Schwefelfarbstoffe nicht ohne weiteres erklären, so z. B. die durch längere oder kürzere Dauer der Polysulfidschmelze bewirkte Veränderung im Farbton, ferner die Abspaltung von Schwefel in Form von Schwefelsäure, die vielfach beim Trocknen und Lagern eintritt, sowie der Stärkeverlust, den eine Reihe von Farbstoffen beim Trocknen und Lagern bzw. beim Umküpen erleiden. Vielleicht gibt aber gerade die Thianthren-Struktur einen Hinweis auf die Ursachen dieser Vorgänge. Der Thianthren-Ring nimmt verhältnismäßig leicht Sauerstoff auf unter Bildung von Sulfoxyden und möglicherweise ist er in gleicher Weise auch zu einer Anlagerung von Schwefel, evtl. in Form von Polysulfidketten in der Schmelze befähigt, die dann beim Trocknen, Umküpen oder Ausblasen wieder teilweise oder ganz abgespalten und evtl. durch Sauerstoff ersetzt werden.

Andererseits ist vom Dibenzothianthrendichinon und dessen Sulfoxyd bekannt<sup>13)</sup>, daß sie ziemlich leicht unter Abspaltung eines Ringschwefels in Dinaphthothiophendichinon übergehen, ein Vorgang, der ebenfalls bei den Schwefelfarbstoffen mit Thianthren-Struktur eintreten könnte.

Jedoch sind dies vorläufig nur Arbeitshypothesen, die erst durch weitere experimentelle Unterlagen gestützt werden müssen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung der Herren A. von Weinberg †, R. Herz † und G. Kalischer † begonnen. Durch zahlreiche wertvolle Ratschläge haben sie die Arbeit wesentlich gefördert.

Eingeg. am 8. Dez. 1947. [A 85]

## Einige neuere Ergebnisse der Schwefel-Chemie\*)

Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING, Heidelberg und Prof. Dr. H. STAMM, Essen

Die Schwefelsauerstoffsäuren und den Schwefelwasserstoff kann man als Grundkörper der gesamten Schwefel-Chemie betrachten; denn die meisten übrigen Schwefel-Verbindungen lassen sich als Derivate davon auffassen, wie die folgende Tabelle (Seite 148) zeigt.

An dieser Zusammenstellung fällt sofort auf, daß von den Grundkörpern nur wenige isolierbar sind, u. zw. von den Schwefelsauerstoffsäuren diejenigen, bei denen die vier Koordinationsstellen des Schwefels durch Sauerstoff besetzt sind. Einige der nicht isolierbaren Sauerstoffsäuren des Schwefels sind wenigstens in verdünnter wäßriger Lösung soweit beständig, daß man ihre Reaktionen studieren kann; dies gilt z.B. für die schweflige Säure, die Thioschwefelsäure, die Dithionsäure und die Polythionsäuren. Von anderen Schwefelsauerstoffsäuren wußte man lange Zeit recht wenig, insbes. von den sauerstoff-ärmsten Verbindungen,  $H_2S_2O_3$ ,  $H_2SO_3$  und  $H_2SO$  aber auch von  $H_2S_2O_4$ . Offenbar sind diese Stoffe so instabil, daß sie überhaupt nicht existieren oder, wenn sie irgendwo entstehen, sich äußerst rasch umwandeln; d.h. es muß sich um ganz besonders reaktionsfähige Substanzen handeln. Gerade die zu erwartende Umsetzungsfreudigkeit macht diese Stoffe aber interessant; denn es ist zu vermuten<sup>1)</sup>, daß sie als Reaktionszwischenstoffe bei der Umwandlung von Schwefel-Derivaten in ein-

ander und besonders auch beim Aufbau komplizierterer Substanzen aus einfachen — etwa der Polythionsäuren aus  $H_2S$  und  $SO_2$  — eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht hätte man einen Schlüssel zum Verständnis der gesamten Schwefel-Chemie in der Hand, wenn man die Reaktionen der O-ärmsten Schwefelsauerstoffsäuren kennen würde.

Diese Überlegung gab uns den Anreiz zu versuchen, ob man Näheres vor allem über die thioschweflige Säure ( $H_2S_2O_3$ ) und über die Sulfoxylsäure ( $H_2SO_3$ ) erfahren könne.

### Thioschweflige Säure, $H_2S_2O_3$

Ersetzt man in der Summenformel der schwefligen Säure ein O-Atom durch S, so erhält man die Formel der thioschwefligen Säure:  $H_2S_2O_3$ . Alle Versuche, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen. Man kennt aber Derivate davon, z. B. Dialkylthiosulfite der allgemeinen Formel  $S_2(OR)_2$ ; solche Ester entstehen, wenn man Dischwefeldichlorid unter geeigneten Bedingungen auf Alkohole einwirken läßt<sup>2)</sup>. Es war zu erwarten, daß bei der Verseifung von Thioschwefligsäureestern als erstes Reaktionsprodukt die freie thioschweflige Säure aufträte. Das Verhalten des  $H_2S_2O_3$  sollte sich demnach studieren lassen, wenn man die leicht zugänglichen Dialkylthiosulfite, z.B. das Dimethylthiosulfit, durch wäßrige Säure

\*) Die Arbeit erschien bereits in dieser Ztschr. 58, 52 [1945]. Da damals nur wenige Leser das Heft erhielten, bringen wir sie ergänzt und überarbeitet nochmals zum Abdruck. Redaktion.

1) Annahmen in der Richtung sind immer wieder gemacht worden; Literatur dazu vgl. z. B. bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. 66, 560 [1942].

2) F. Lengfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 449 [1895]; A. Meuwissen, ebenda 68, 121 [1935]; H. Stamm, ebenda 68, 673 [1935].