

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 6.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

11. Juni.

A. v. Weinberg: Neuere Forschungen auf dem Gebiete der schwefelhaltigen organischen Farbstoffe.

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 3. Mai 1930; eingegangen am 20. Mai 1930.)

Meine Herren!

Es ist in letzter Zeit verhältnismäßig wenig über die theoretische Chemie der organischen Farbstoffe gearbeitet worden. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß es nicht nur viel schwieriger geworden ist, auf diesem Gebiete neue Beobachtungen zu machen, sondern daß auch die Hochschul-Laboratorien sich scheuen, in die Gebiete der großen Fabrik-Laboratorien einzudringen. So kommt es, daß eine Menge von Beobachtungen von technischer und theoretischer Bedeutung nur in Patenten und Geheimarchiven zu finden ist. Auf Grund dieser Überlegung habe ich es gewagt, Ihre Aufmerksamkeit heute auf ein spezielles Gebiet der Farbstoffchemie, das der schwefel-haltigen Farbstoffe, zu lenken. Denn auch für dieses haben die Worte Geltung, die Willstätter kürzlich bezüglich der Amino-azo-farbstoffe veröffentlicht hat. „Die Pioniere der großen Farbstoffklasse“, sagt er, „treten vom Schauplatz ihrer Lebensarbeit ab. Ihre Arbeitsberichte vergilben und zermürben in den Registraturen der Fabriken.“ Ist auch die theoretische Bearbeitung des Gebietes schon vor Jahren von Forschern, wie Bernthsen, Friedländer, Binz u. a. gefördert worden, und sind auch seitdem weitere Fortschritte erzielt worden, so sind doch noch erhebliche Lücken der Erkenntnis auszufüllen. So kennen wir, um ein Beispiel vorwegzunehmen, heute noch nicht die Konstitution des aus Dinitro-phenol jährlich in Millionen Kilogramm hergestellten Schwefelschwarz, und nur soviel läßt sich mit Bestimmtheit sagen, daß alle die in Abhandlungen und Patenten aufgestellten Formeln nicht richtig sind.

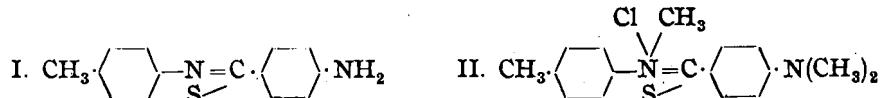
Die Gegenwart von Schwefel im Farbstoffmolekül (wobei hier von Sulfonsäuren und Sulfonen abgesehen werden soll) hat erhebliche technische Bedeutung in mehrfacher Hinsicht. In der Regel bewirkt Substitution durch S unmittelbar am Benzolring eine Verschiebung des Farbtöns und eine Erhöhung der Farbintensität. Insbesondere tritt diese Wirkung des Schwefels, z. B. ein, wenn er zugleich mit C oder mit C und N zu Ringen verbunden ist. Es ist hier nicht der Ort, um an diese Erscheinung farbtheoretische Betrachtungen zu knüpfen. Nur soviel sei bemerkt, daß, wie Sie sehen werden, das Studium jener Wirkungen dazu führt, gegenüber den Theorien der chromophoren und auxochromen Gruppen und der Tendenz, alle Farbstoffe in irgendein Chinon-Schema zu pressen, mißtrauisch zu machen. Ein weiterer

praktischer Vorteil der Gegenwart des Schwefels beruht auf einer ausgeprägten Erhöhung der Affinität zur pflanzlichen und tierischen Faser, die durch Häufung der Schwefelatome im Molekül gesteigert werden kann. Diese selektiven Affinitätsverhältnisse sind vielleicht der Grund, weshalb unter allen bekannten Farbstoffen des Pflanzen- und Tierreichs nicht ein einziger Schwefel enthält, während sonst der Schwefel im Aufbau der Organismen, insbesondere bei den Proteinen, eine wesentliche Rolle spielt. Ich erinnere in diesem Zusammenhange daran, daß Methylenblau eine spezifische Affinität zu Nervenzellen hat und in der Gehirn-Therapie Verwendung findet.

Um die Affinitätswirkung von S-Atomen im Molekül zu zeigen, kann man sich des folgenden Versuchs bedienen: Erhitzt man Phenol oder Phenol-alkali mit Schwefel auf Temperaturen von etwa 150—200°, so erhält man einen kaum gefärbten Körper, in dem vermutlich mehrere Phenol-Moleküle durch S- und S₂-Ketten verbunden sind. Er löst sich leicht in Alkalien und zieht aus diesen Lösungen wie ein substantiver Farbstoff auf Baumwolle. Nimmt man, wie Thauss und Günther fanden, einen so behandelten Baumwollstrang und daneben einen nicht präparierten und taucht beide in eine Lösung eines nicht direkt ziehenden Farbstoffs, z. B. von Malachitgrün, so wird nur auf dem mit dem schwefelhaltigen Körper behandelten Strang der Farbstoff fixiert. Hier haben also die Restaffinitäten des Schwefels nicht nur eine Anlagerung an die Cellulose-Faser bewirkt, sondern sie bleiben auch noch befähigt, den basischen Farbstoff zu fixieren. Auf diese Eigenschaft des Schwefels, wie auch auf seine farberzeugende Wirkung, werden wir im Laufe unserer Betrachtung mehrfach zurückkommen.

Die chemischen Methoden zur Einführung von Schwefel in aromatische Körper sind seit jener Zeit, als Kekulé das Phenylmercaptan aus Phenol und Phosphorpentasulfid herstellte, oder seit Lauth, Caro und Bernthsen die Thionin-Synthesen entdeckten und erklärten, außerordentlich vermehrt und verfeinert worden. Das einfachste Verfahren, das Erhitzen mit Schwefel oder Polysulfiden, der Austausch von Halogen gegen SH, der Ersatz der Aminogruppe über die Diazoverbindungen durch S—S, durch die Xanthogen- oder Rhodangruppe, die Reduktion von Sulfochloriden zu Mercaptanen, der Eingriff von S₂Cl₂ in den Kern und andere Methoden sind im Laufe der Zeit praktisch durchgearbeitet worden. Aus diesen umfangreichen Ergebnissen der Forschung möchte ich einige besonders interessante Beobachtungen und Synthesen hervorheben, wobei als leitender Gesichtspunkt nicht die historische Reihenfolge der Arbeiten, sondern die chemischen Zusammenhänge dienen sollen. Daher muß ich auch leider davon Abstand nehmen die Verdienste aller einzelnen Forscher oder der Laboratorien bestimmter Werke zu würdigen.

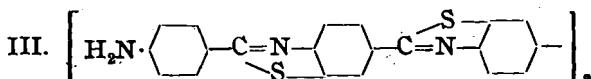
Die Einführung von Schwefel durch direkte Einwirkung ohne weitere Zusätze hat bei der Anwendung auf *p*-Toluidin zu einem Thiazol-Derivat, dem Dehydrothio-*p*-toluidin (I) geführt. Die Alkylierung ergab einen



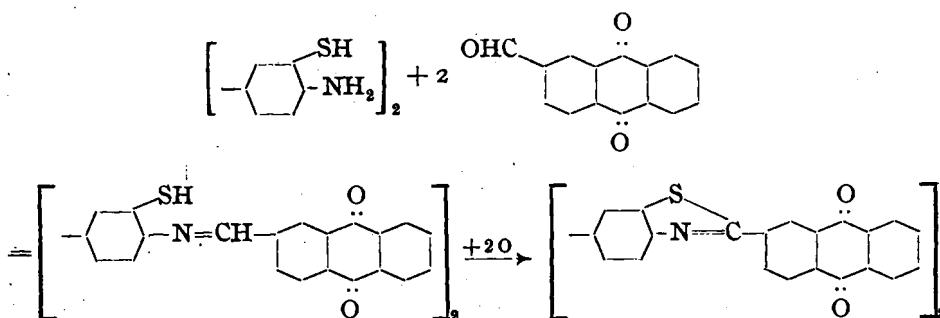
durch seine Reinheit und Fluorescenz auf der Faser ausgezeichneten gelben Farbstoff. Seine Konstitution (II) wurde erst kürzlich dadurch bewiesen,

daß es gelang, im Dehydrothio-*p*-toluidin die Aminogruppe zu acetylieren und dann eine quaternäre Anlagerung an den Thiazol-Stickstoff durchzuführen, die Acetylgruppe zu verseifen und so zum primären Ausgangskörper des Farbstoffs zu gelangen.

Diese Bildung des Thiazolrings hat sich als eine wichtige allgemeine Reaktion erwiesen; es genügt meist die Anwesenheit einer Methylgruppe in einem Benzolring und die primäre Aminogruppe irgendeiner aromatischen Base, in der die *para*-Stellung besetzt ist. Erhitzt man z. B. 2 Mol. Dehydrothio-*p*-toluidin mit 1 Mol. Benzidin und Schwefel, so erhält man einen gelben Farbstoff, dem vermutlich der Körper der Konstitution III



zugrundeliegt. Durch den Eintritt weiterer -S-S-Gruppen erhält der Farbstoff die wertvolle neue Eigenschaft, in verdünnten Na_2S -Lösungen löslich zu sein und aus dieser Lösung Baumwolle direkt zu färben. Synthetisch verfolgt wurde diese Thiazolreaktion u. a. im folgenden Falle: Aus 2 Mol. 2-Methyl-anthrachinon, 1 Mol. Benzidin wurde mit Schwefel ein gelber Farbstoff erhalten, der sich mit Hydrosulfit verküpfen ließ und große Affinität zur Faser zeigte. Es gelang nun mit Hilfe der noch zu besprechenden Herzschen Chlorschwefel-Reaktion, das *o*, *o*'-Dimercaptan des Benzidins herzustellen und dieses mit 2 Mol. Anthrachinon-2-aldehyd zu einer Dibenzylidenverbindung zu vereinigen. Durch Oxydation entstand daraus ein gelber Farbstoff, der sich als identisch mit dem direkten Produkt der Schwefel-Schmelze erwies. Der Farbstoff hat mithin die Konstitution:



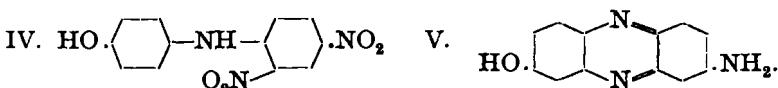
Ersetzt man das Benzidin durch *p*-Phenyldiamin, so verläuft die Reaktion analog, und man erhält ein mehr grünliches Gelb. Substituiert man den Anthrachinonkern in 1-Stellung zum 2-Methyl-Kohlenstoff z. B. durch NH_2 , so bleibt die Aminogruppe bei der Reaktion intakt, und man erhält einen violetten Farbstoff. Durch den Eintritt von NH_2 in den Anthrachinonrest überwiegt nunmehr dessen Farbwirkung, die vorher nicht zur Geltung gekommen war, und das Gelb schlägt in Violett um, ohne daß die Konstitution sich ändert.

Aber nicht immer gelang es bisher, solche Thiazolring-Bildungen in analogen Fällen nachzuweisen. Trotz der großen Bedeutung, die z. B. den Einwirkungsprodukten von Schwefel auf *m*-Toluylendiamin zukommt, ist eine Ermittlung ihrer Konstitution nicht gelungen. Wahrscheinlich ist

nur, daß sie außer Thiazolgruppen durch -S-S-Gruppen verbundene Moleküle enthalten. Durch Einwirkung von Na_2S lassen sie sich zu Mercaptanen spalten. Diese lösen sich leicht in verdünntem Schwefelnatrium und färben echte gelbe bis orange und braune Töne.

Eine wichtige Methode der Einführung von Schwefel besteht in der Einwirkung von Polysulfiden, insbesondere von konzentrierter Lösung von Natriumtrisulfid bis -pentasulfid in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Im allgemeinen pflegt der Chemiker die Anwendung dieser Methode als einen undefinierbaren Vorgang und die Produkte als unerfreuliche Gemische anzusehen. Das trifft in dieser Allgemeinheit heute nicht mehr zu. Die ersten Repräsentanten der mit Polysulfiden gewonnenen sog. Schwefelfarbstoffe waren allerdings chemisch schwer zu definieren, und heute noch kennen wir die Natur vieler brauner und schwarzer Schwefelfarbstoffe nicht. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, für Farbstoffe, wie vor allem das aus Dinitro-phenol gewonnene Schwefelschwarz, Formeln aufzustellen, die in Anlehnung an die aus Ketten von Azinringen bestehende Formel des Anilinschwarz viele aneinander gekettete Thiazinringe enthalten. Diese Theorien lassen die wichtige Tatsache außer acht, daß bei der Farbstoffbildung auf 3 Mol. Dinitro-phenol genau 1 Mol. NH_3 abgespalten wird, so daß der Grundkörper vermutlich 3 Benzolringe enthält, ein Typus, der uns noch mehrfach begegnen wird. Da weder der Farbstoff noch seine Derivate krystallisieren und Spaltungsversuche kein sicheres Resultat ergaben, wird wohl nur die Synthese zum Ziele führen können.

Etwas klarer liegen die Verhältnisse bei dem von G. Kalischer gefundenen Verfahren der Herstellung des Immediatschwarz aus dem 2.4-Dinitro-4'-oxy-diphenylamin (IV). Aus diesem Körper entsteht mit Polysulfiden ein Schwarz ohne NH_3 -Abspaltung, das in seinem Verhalten völlig verschieden ist von dem Dinitro-phenol-Produkt. Es läßt sich durch Oxydation zu einem wertvollen blauen Schwefelfarbstoff abbauen. Es lag die Vermutung nahe, daß hier die *ortho*-ständige NO_2 -Gruppe



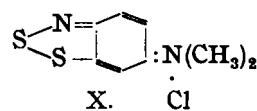
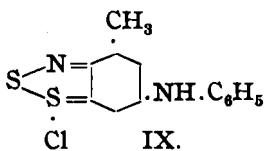
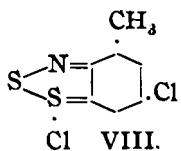
zur Bildung eines Azinrings führt. Reduziert man nun das Dinitro-oxy-diphenylamin — etwa mit Eisen und Essigsäure — zur Diaminoverbindung und oxydiert diese in alkalischer Lösung — Einleiten eines Luftstroms genügt schon —, so entsteht glatt das 3-Amino-6-oxy-phenazin der Konstitution V. Damit schien der Weg zur Konstitutions-Bestimmung des Schwarz gefunden zu sein, doch zeigte sich, daß das Azin, mit Polysulfid behandelt, kein Immediatschwarz, sondern einen charakteristischen braunvioletten Farbstoff liefert, dessen Nuance durch Zusatz von Kupfersalzen mehr nach einem trüben Bordeaux verschoben wurde.

Ich möchte hier ein Wort über diese eigenartigen Kupferverbindungen der Schwefelfarbstoffe einschalten. Es sind komplexe Metallverbindungen, die vielleicht durch eine Addition von Schwefelkupfer an die Farbstoffe entstehen. Auch andere Metalle sind zu solchen Additionen befähigt, wesentlichen Einfluß auf die Nuance haben jedoch nur Kupfer und merkwürdigerweise Molybdän. Versuche, quantitative Verhältnisse zu ermitteln, waren bisher erfolglos.

Konnte nach dem vorhin Gesagten ein Azinring im Immedialschwarz nicht angenommen werden, und war die *ortho*-Aminogruppe an der Farbstoffbildung nicht wesentlich beteiligt, so war es naheliegend, von Körpern auszugehen, die diese Aminogruppe überhaupt nicht enthalten, und das Verhalten einfacher aminierter *p*-Oxy-diphenylamin zu studieren. In dem aus 4-Dimethylamino-4'-oxy-diphenylamin (VI) mit Polysulfid gewonnenen blauen Schwefelfarbstoff ließ sich durch Abbau der Thiazinring sicher nachweisen. Seine Analyse, und besonders die der krystallisierten Bisulfitverbindung, führte zur Annahme, daß das Molekül sich aus 2 durch doppelte -S-S-Brücken verbundenen substituierten Thio-diphenylamin-Gruppen aufbaut. Analog dürfte die Konstitution des Immedialschwarz anzunehmen sein. Es wurde nun versucht, die Diphenylamin-Bindungen zu vermehren und vom 4-Anilino-4'-oxy-diphenylamin (VII) auszugehen, um zu Körpern mit mehreren Thiazinringen zu gelangen. Dabei wurde mit Polysulfid ein lebhafter blauer Farbstoff erhalten, dessen Analyse etwa auf die Formel $C_{18}H_{14}N_2S_2O$ stimmte, woraus aber ein sicherer Schluß auf die Zahl der Thiazinringgruppen nicht gezogen werden konnte.



Zur Aufklärung der Konstitution führte dann die folgende Synthese: Läßt man unter den von R. Herz gefundenen Bedingungen Chlorschwefel auf aromatische Amine mit freier *para*-Stellung einwirken, so bilden sich Thiazthioniumchloride, und es tritt gleichzeitig Chlor in die *para*-Stellung. Aus *o*-Toluidin entsteht z. B. der sehr reaktive Körper VIII. Es ist interessant, daß das Kern-Chloratom sich leichter mit Basen austauschen läßt, als das mit S verbundene Cl-Atom. Schon beim Auflösen in Anilin entsteht das tief blaurot gefärbte Anilid IX. Man kann es als ein phenyliertes

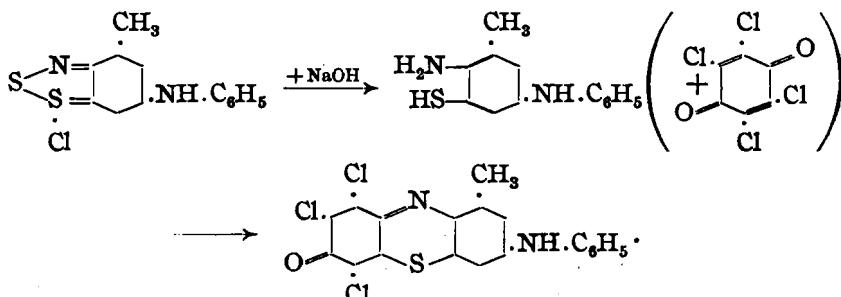


Analogon des Methylenrots auffassen, für das Bernthsen die Formel X aufgestellt hat. Daß jedoch auch in diesem Körper eine Thioniumverbindung vorhanden, läßt sich durch folgende Reaktion wahrscheinlich machen: Bringt man das bekannte 2-Mercapto-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-1,4-phenylenediamin (XI) mit Thionylchlorid zusammen, so entsteht quantitativ Methylenrot (XII, als Thioniumchlorid geschrieben):

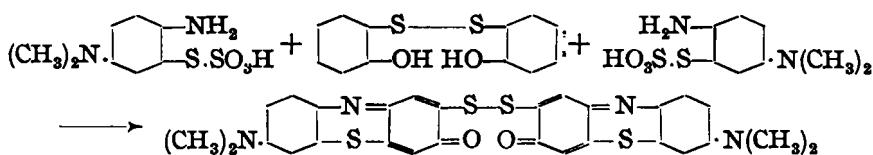


eine bequeme Methode um dieses Nebenprodukt der Methylenblau-Bildung darzustellen. Auch hier sehen wir, daß nicht die N(CH₃)₂-Gruppe das Halogen bindet.

Die Anilinoverbindung des Thiazthioniumchlorids wird durch verdünnte Alkalien glatt in das *o*-Amino-mercaptopan verwandelt, das sich mit Chloranil¹⁾ zu einem Thiazin vereinigt:



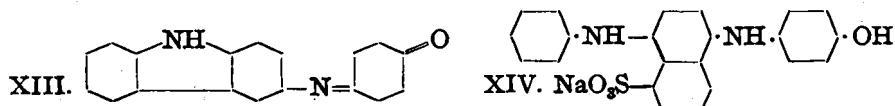
Das nach obiger Gleichung entstandene Thiazin hat bereits die Eigenschaften der blauen Schwefelfarbstoffe. Es läßt sich mit Na_2S lösen und färbt aus der reduzierten Lösung Baumwolle lebhaft rotblau. Die Chloratome lassen sich durch energischere Behandlung mit Na_2S_2 vollständig durch -S-S-Gruppen ersetzen, und man erhält dann ein Blau, das mit dem Produkt aus Anilino-oxy-diphenyl-tolyl-amin in der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{S}_4\text{N}_2\text{O}$ und in allen Eigenschaften völlig übereinstimmt. Völlige Identität läßt sich zwar trotzdem nicht sicher nachweisen, da die Körper weder krystallisieren, noch krystallisierte Derivate liefern. Aber auch die Analogie der Eigenschaften ist eine so weitgehende, daß auf eine gleichartige Konstitution mit Sicherheit geschlossen werden kann. Es ist also auch hier nur der eine Thiazinring entstanden, und die zweite Phenylamino-Gruppe hat sich nicht an der Reaktion beteiligt. Die Schwefelbrücken befinden sich nur im hydroxylierten Kern. Ihre Bildung durch Ersatz der Chloratome führt zu den typischen Färbeeigenschaften und bestätigt das Ergebnis einer älteren Synthese, die zwar nur zu einem Farbstoff mit nur einer -S-S-Brücke geführt hatte, der aber schon in gewissen Grade den typischen Charakter der Schwefelfarbstoffe zeigte. Die Reaktion ergibt sich aus der nachstehenden Formel:



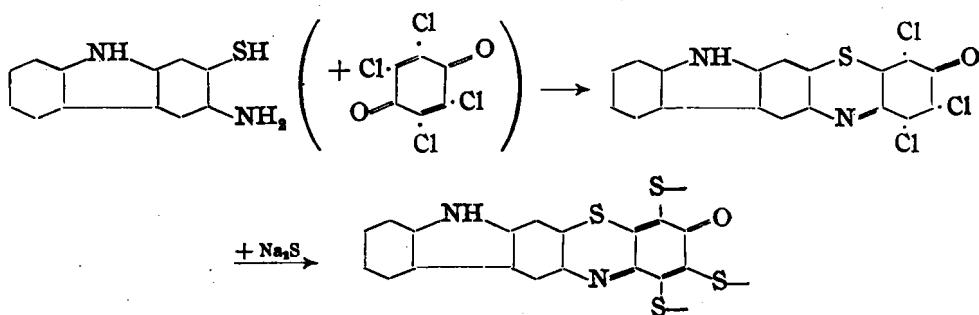
Die Schlußfolgerungen, die sich aus der Synthese des aus Phenylamino-oxy-diphenylamin und Polysulfid gewonnenen Farbstoffes ergaben, wurden durch die Synthese eines für die Technik besonders wichtigen Farbstoffs, des Hydronblaus, bestätigt: Das Anilino-oxy-diphenylamin war durch Reduktion des Indophenols erhalten worden, das durch Kondensation von Nitroso-phenol mit Diphenylamin in Schwefelsäure

¹⁾ Der Gedanke, das Chloranil zum Aufbau schwefelhaltiger Farbstoffe zu benutzen, war schon früher (zuerst von Julius und Münch) gefaßt worden, die Dimethyl-p-phenylen-diamin-thiosulfonsäure mit Chloranil und Schwefelnatrium kondensierten. Ein Verfahren, das vorübergehend technische Anwendung fand.

entsteht. Nun lag es nahe, das Diphenylamin durch das analoge Carbazol zu ersetzen. Es gelang leicht, aus Nitroso-phenol und Carbazol das Indophenol XIII zugewinnen. Die Behandlung mit Polysulfiden ergab jedoch ein von den bisher erhaltenen analogen Produkten durchaus abweichendes Resultat. Mochte man auch noch so vorsichtig arbeiten, am besten in alko-



holischer Lösung, so war doch der erhaltene Farbstoff in verdünntem Schwefelalkali sehr schwer löslich, löste sich aber, ganz wie Indigo, mit Hydrosulfit zu einer hellgelben Kuppe auf. Aus der reduzierten Lösung zog die Leukoverbindung auf Baumwolle, und bei der Oxydation an der Luft ergab sich ein tiefes Indigoblau. Als diese Beobachtungen von R. Herz gemacht wurden, lag es zunächst nahe, anzunehmen, daß die durch die Carbazol-Bindung aktivierte Imidgruppe sich an der Reaktion beteiligt habe. Es wurden daher die Reaktionen mit dem *N*-Äthyl-carbazol wiederholt. Sie verliefen völlig analog, und der einzige Unterschied der Endprodukte bestand in einer etwas grünlicheren Nuance, wie sie beim Übergang des sekundären N eines Farbstoff-Moleküls zum tertiär substituierten N häufig zu beobachten ist. Zur Aufklärung der Konstitution wurde auf dem Wege über das Chlor-schwefel-Verfahren das 3-Amino-carbazol in das *o*-Mercaptan übergeführt und dieses mit Chloranil kondensiert. Man erhält so einen violett färbenden Körper, in dem sich die Chloratome leicht und vollständig durch S ersetzen lassen:

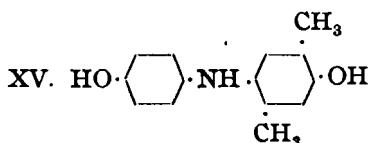


Der so gewonnene Farbstoff gleicht in allen Eigenschaften dem Hydronblau so sehr, daß an der Gleichartigkeit der Konstitution nicht zu zweifeln ist. Die Analyse des am leichtesten rein darzustellenden Hydronblaus G aus *N*-Äthyl-carbazol ergab genau der obigen Formel entsprechende Werte. Die Ähnlichkeit der Farbe der Kuppe und des Farbtons mit Indigo ist auffallend. Ein Vorteil des Hydronblaus besteht darin, daß die Leukoverbindung infolge der Anwesenheit der S-Atome leicht und vollständig auf die Baumwollfaser aufzieht, während Leuko-indigo nicht fixiert wird. Dies ermöglicht die Verwendung in der Färberei auf Kreuzspulen und auf mechanischen Apparaten.

Setzt man bei der Bildung des Hydronblaus Kupfersalze oder Schwefelkupfer hinzu, so wird Kupfer aufgenommen. Der Ton verschiebt sich nach schwarz, und der Farbstoff wird nun merkwürdigerweise in verdünnter Na_2S -Lösung löslich. Worauf dies beruht, könnte noch nicht aufgeklärt werden. Man kann nur vermuten, daß sich Kupfer an $-\text{S}-\text{S}$ -Brücken anlagert und diese Bindung dadurch gelockert wird. Das erhaltene Schwarz ist eines der echtesten in der Reihe der Schwefelfarben.

Verwendet man an Stelle des Anilino-oxy-diphenylamins das N -[4'-Anilino-1'-naphthyl]-4'-oxy-phenylamin oder seine Sulfonsäuren wie z. B. XIV, so erhält man, wie in Elberfeld von Thauss gefunden wurde, analoge Farbstoffe, in denen, wie auch bei anderen Farbstoffgruppen, die Nuance durch den Naphthalinring nach der grünen Seite des Spektrums verschoben ist. Man erhält Schwefelgrüns, deren technischer Wert noch dadurch erhöht wird, daß ihre Kupferverbindungen gelbgrüne Nuancen zeigen.

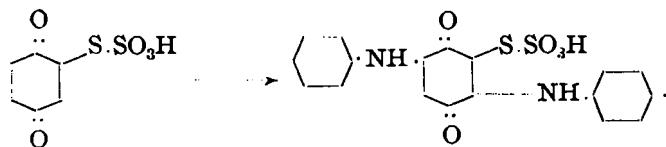
Läßt man Polysulfide auf Körper der 4,4'-Dioxy-diphenylamin-Reihe, wie z. B. das Reduktionsprodukt XV des schön krystallisierenden



Indophenols aus *p*-Xylenol einwirken, so erhält man violette Farbstoffe, die, wie die Analyse ergab, ohne Zweifel analog konstituiert sind wie die entsprechenden Aminoverbindungen.

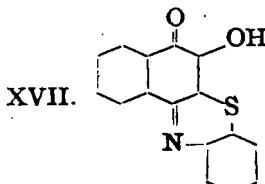
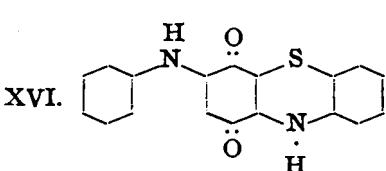
Die Anwesenheit von N im Molekül ist keineswegs eine Bedingung für die Bildung von Schwefelfarbstoffen. Wir kennen eine große Zahl von hydroxyl-haltigen Körpern, wie z. B. die Kresole, Naphthole, die meist braune Farbstoffe mit Polysulfiden liefern. Die chemische Natur dieser Farbstoffe aufzuklären, ist bis jetzt nicht gelungen.

Bei den bisher besprochenen Farbstoffen handelt es sich um Baumwoll-Farbstoffe. Es wurden aber auch für Wolle geeignete schwefelhaltige Kupenfarbstoffe hergestellt. Durch Umsetzung von Chloranil mit Basen (Anilin, Toluidin, Naphthylamin) erhält man Diarylamino-dichlor-chinone, diese lassen sich, wie Albrecht Schmidt und Thiess fanden, nachschwefeln, wobei Chloratome im Chinonrest durch S ersetzt werden. Man gelangt so zu braunen Wolffarbstoffen von großem technischen Wert. Einblick in die Konstitution derselben lieferte folgende, von Herz durchgeführte Synthese. Chinon-thiosulfonsäure liefert bei der Umsetzung mit Basen wie Anilin oder Toluidin in neutralem Medium Kondensationsprodukte von gelber Farbe:

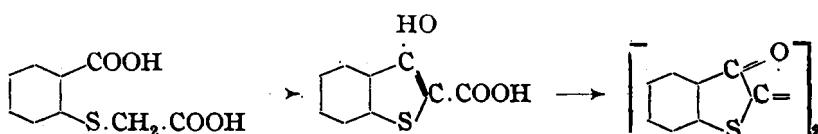


Behandelt man diese Körper mit sauren Kondensationsmitteln oder führt man die Kondensation direkt in sauren Medien (Eisessig) durch, so erhält man tiefbraune Farbstoffe der Konstitution XVI. Die Analyse stimmt auf obige Formel.

Eine andere Gruppe von Wollküpenfarbstoffen erhält man, wenn man 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure mit aromatischen Basen umsetzt und dann mit S-abgebenden Mitteln den Thiazinring schließt (XVII). Derartige Farbstoffe färben Wolle aus der Kuppe rotviolett, beim Chromieren geht die Farbe in ein lebhaftes Gelbgrün über.

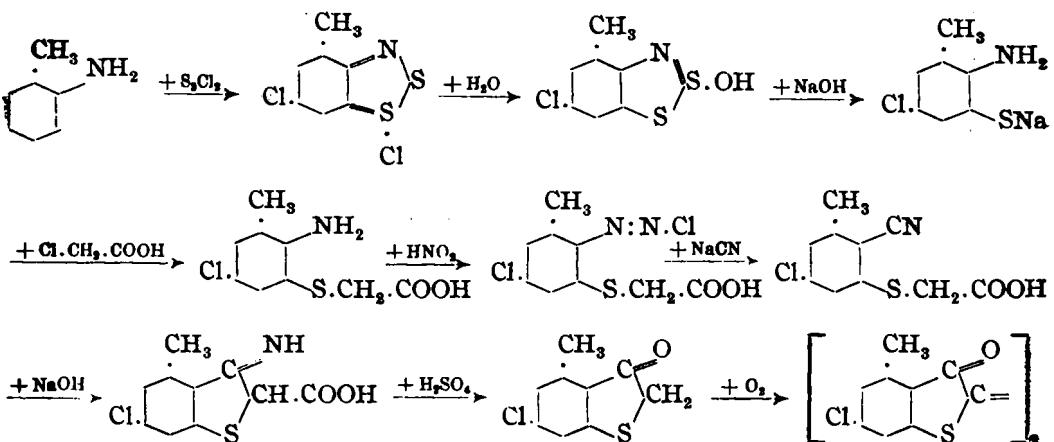


Bei Untersuchungen auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe wurde Friedländer bekanntlich auf den Gedanken geführt, die NH-Gruppen im Indigo durch S zu ersetzen. Er verwandelte die Aminogruppe der Anthranilsäure über die Diazoverbindung in den Thio-glykolsäure-Rest, schloß den Ring und gelangte zu einer Oxy-thionaphthen-carbonsäure, die bei der Oxydation in den erwarteten Thio-indigo überging:



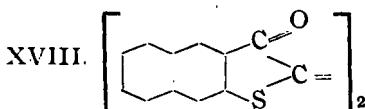
Dieser gab wie Indigo eine gelbgefärbte Kuppe, die Leukoverbindung zeigte große Affinität zur Faser und oxydierte sich an der Luft zu einem echten bläulichroten Farbstoff. Auffallend war nicht nur diese Nuancen-Änderung durch S, sondern auch die Erhöhung der Echtheit, z. B. gegen Chlor. Technik und Wissenschaft haben seitdem das Thio-indigo-Gebiet weiter ausgebaut, ohne es zu erschöpfen. Besonders sind hier die systematischen Arbeiten von A. Schmidt, Schirmacher und ihren Mitarbeitern zu erwähnen. Um die Diazogruppe durch SH zu ersetzen, stehen heute zahlreiche technisch ausgearbeitete Verfahren zur Verfügung, so die Umsetzung mit Xanthogenaten nach Leukart, mit Rhodaniden nach Gattermann, oder mit Natriumdisulfid. Aber der Weg über die Amino- und Diazogruppe ist nicht mehr erforderlich. Wir können z. B. heute Aryl-sulfochloride mit Zn-Staub quantitativ zu Aryl-mercantanen reduzieren. Von besonderer Wichtigkeit ist auch hier die bereits erwähnte Herzsche Methode, SH-Gruppen durch S_2Cl_2 in die *ortho*-Stellung zu Aminogruppen einzuführen. Betrachtet man die zu durchlaufenden Phasen, so scheint diese Methode kompliziert. In Wirklichkeit verlaufen jedoch die Reaktionen so glatt, daß die technische

Ausführung keine Schwierigkeiten macht. Der Weg ergibt sich aus folgendem Beispiel:

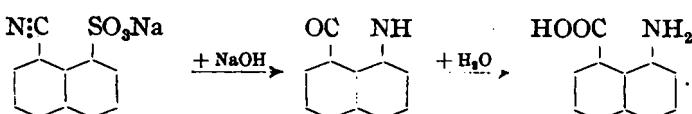


Der so erhaltene Farbstoff ist ein sehr lebhaftes Rosa, das in großen Mengen hergestellt wird. Es war ein glücklicher Zufall, daß man mittels der S_2Cl_2 -Reaktion besonders leicht zu solchen substituierten *o*-Amino-mercaptanen gelangt, die sonst nur schwierig und auf großen Umwegen erhältlich waren.

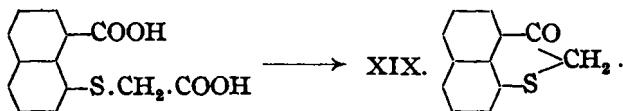
Mit diesen verschiedenen Methoden ist es gelungen, eine außerordentlich große Zahl von symmetrischen und unsymmetrischen Thio-indigo-Farbstoffen herzustellen, von denen viele technische Bedeutung erlangt haben. Durch geeignete Substitution gelang es, die Rot-Nuance nach Orange bis Violett zu verschieben. Um zu blauen und grünen Thio-indigo-Farbstoffen zu gelangen, benutzte man die bekannte farbverändernde Wirkung des Naphthalin-Kerns. Der Thio-indigo XVIII ist z. B. ein grauer Farbstoff,



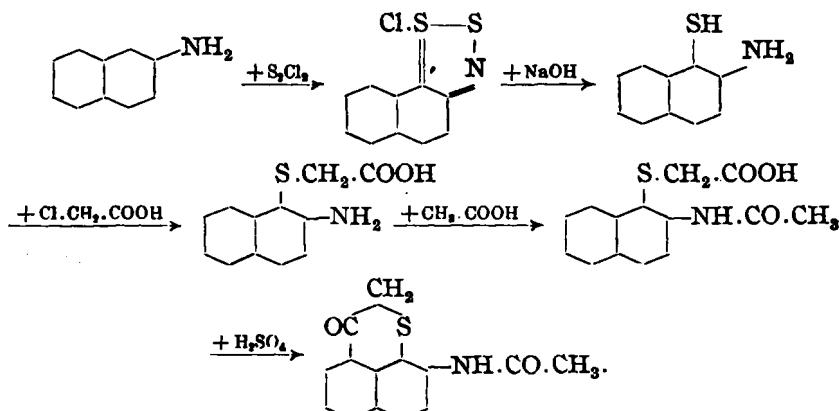
der durch Substitution von Halogen in *ortho*-Stellung zum S in ein reines Blau übergeht. Von besonderem chemischen Interesse sind die Derivate des Oxy-pentiophens (XIX). Um dieses technisch herstellen zu können, mußte zuerst ein praktischer Weg zur Gewinnung von 1,8-Amino-naphthoësäure gefunden werden. Der Weg, der schließlich zum Ziele führte, ist chemisch so eigenartig, daß ich ihn kurz erwähnen will. Die leicht zugängliche 1,8-Naphthylamin-sulfonsäure wird über die Diazoverbindung in die 1-Cyan-naphthalin-8-sulfonsäure übergeführt. Behandelt man diese in geeigneter Weise mit Ätzalkalien, so wird nicht etwa wie sonst die Sulfogruppe durch OH ersetzt, es entsteht vielmehr, wie Herz fand, Naphthostyryl, das sich dann zur 1,8-Amino-naphthoësäure verseifen läßt:



Ersetzt man die Aminogruppe durch die Thio-glykolsäure-Gruppe und erhitzt mit H_2O unter Druck, so erhält man das Oxy-penthiophen, das zu blauen Thio-indigo-Farbstoffen führt:



Besonders schöne blaugrüne Thio-indigo-Farbstoffe erhält man durch Einführung von Aminogruppen in den Naphthalinkern des Oxy-penthiophens. Man geht dabei von β -Naphthylamin aus und gelangt über folgende Phasen zu einem Acetamino-oxy-penthiophen:



Die Kondensation mit Naphthoxythiophen-anilen oder Isatinchloriden führt zu grünen Farbstoffen.

Die ausgedehnte Farben-Skala der Thio-indigo-Farbstoffe liefert eine besonders bemerkenswerte Unterlage für die Theorie der organischen Farbstoffe. Sie zeigt uns, daß die Stellung von Substituenten im Molekül den Farbton maßgebend beeinflußt. Die Gruppe OC_2H_5 in 6-Stellung verwandelt z. B. die bläulichrote Farbe des Thio-indigos in gelborange, bei 5-Stellung in violettschwarz, NH_2 in 6-Stellung ergibt ein Braun, in 7-Stellung ein Grünschwarz, in 5-Stellung ein Graublau u. s.f.

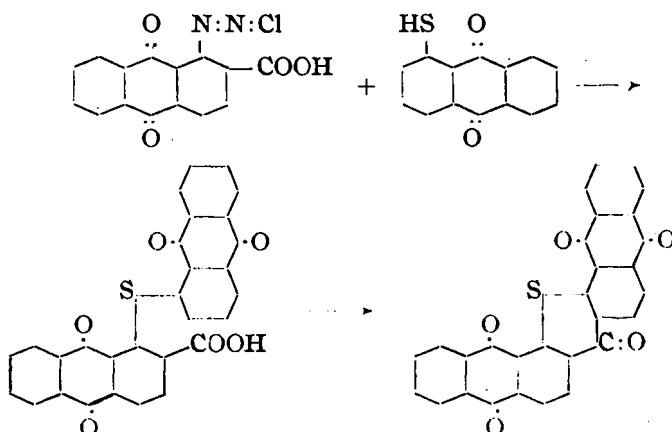
Solche Sprünge der Nuance von Isomeren pflegen manche Theoretiker auf Umwandlung chinoider in benzoide Formen zurückzuführen. Hier zeigt sich jedoch die Unzulänglichkeit solcher Hypothesen, und es wird deutlich, daß es Deformationen des Benzolkerns und seiner Schwingungen durch Substitution sind, welche die Änderung der Lichtabsorption bewirken.

Gemeinsam ist auch allen Thio-indigo-Farbstoffen wiederum die große, auf der Gegenwart von S beruhende Affinität zur Faser, die sie besonders auch für den Druck geeignet macht.

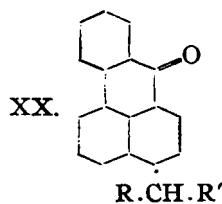
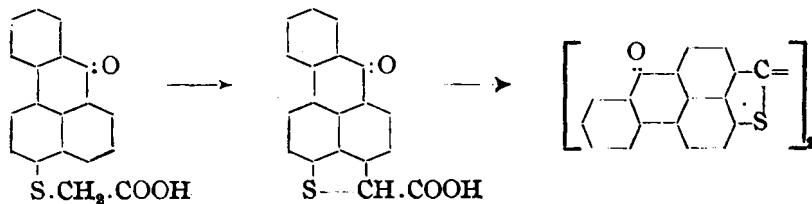
Im Anschluß an das Thio-indigo-Gebiet wollen wir noch kurz einen Blick auf die schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe der Anthrachinon-Reihe werfen. Von den zahlreichen Methoden, die verwendet worden sind, möchte ich nur zwei chemisch interessante Reaktionen herausgreifen.

Die Thio-xanthon-Derivate der Anthrachinon-Reihe sind sehr lichtechte gelbe Küpenfarbstoffe. Ihre Darstellung gelingt, wie neuerdings von Kaçer gefunden wurde, besonders leicht in folgender Weise: 1-Diazo-

anthrachinon-2-carbonsäure wird z. B. mit 1-Mercapto-anthrachinon umgesetzt; es entsteht in glatter Reaktion unter Entwicklung von N eine Anthrachinonsulfid-2-carbonsäure, die durch Kondensationsmittel in das Thio-xanthon übergeht:



Durch Erhitzen von Methyl-benzanthron bzw. Nitro-methyl-benzanthron mit S war ein wertvoller blaugrüner, schwefelhaltiger Farbstoff erhalten worden, dessen Konstitution in folgender Weise neuerdings sichergestellt worden ist: Lüttringhaus mit seinen Mitarbeitern Nawiasky und Neresheimer hat festgestellt, daß das Benzanthron bei der Darstellung des Dibenzanthrons vorübergehend unter Verlust des H in 2-Stellung in ein Radikal übergeht. Sind nun Körper zugegen, die beweglichen Wasserstoff enthalten, wie z. B. Aceton, so verbindet sich nicht ein Radikal mit einem zweiten, zum Dibenzanthronyl, sondern es vereinigt sich mit den betreffenden Substanzen zu Körpern vom Typus XX. Diese haben die charakteristische Eigenschaft, mit Alkalien in tiefgefärbte Enolate überzugehen. Die Verkettung mit der CH-Gruppe findet auch dann intramolekular statt, wenn im Benzanthronkern an der Bz-1-Stellung eine Seitenkette eingeführt wird, die ein CH₂ mit beweglichem H enthält. Ersetzt man z. B. das Br-Atom in Bz-1-Stellung durch den Rest der Thio-glykolsäure und behandelt dann mit Alkalien, so wird der Fünfring geschlossen, und es entsteht eine Verbindung, die jene charakteristische Alkali-Farbenreaktion zeigt und in der ohne Zweifel CH mit der 2-Stellung verbunden ist. Durch Oxydation entsteht daraus unter CO₂-Entwicklung und Verdoppelung des Moleküls ein blaugrüner Kupenfarbstoff:



der vollkommen identisch ist mit dem in der Schwefel-Schmelze erhaltenen blaugrünen Farbstoff.

In allen Farbstoffen, die wir bisher betrachtet haben, war neben S gleichzeitig N oder O im Molekül enthalten, und man könnte danach zur Ansicht kommen, daß die Gegenwart dieser beiden Elemente für den Farbstoff-Charakter erforderlich sei. Um zu zeigen, daß dies nicht der Fall, daß vielmehr der Schwefel auch allein Farbstoff-Effekte hervorrufen kann, möge als charakteristisches Beispiel ein eigenartiger Farbstoff erwähnt werden, der sich vom Anthracen ableitet. Durch vorsichtige Einwirkung von S_2Cl_2 , am besten in einem Lösungsmittel, auf Anthracen bei Temperaturen von ca. 200° gelang es Kalischer, einen dunkelbraunen krystallisierten Körper zu erhalten, in dem nach dem Ergebnis der Analyse das Anthracen-Molekül durch 6 Schwefel- und 4 Chloratome substituiert ist. Über die Konstitution läßt sich nur soviel sagen, daß wohl das 1.3.9.10-Tetrachlor-anthracen, nicht aber das 2.3.9.10-Tetrachlor-anthracen jenen Farbstoff liefert. Zwei Chloratome lassen sich gegen Anilinreste austauschen, wobei ein krystallisierbarer Körper der Zusammensetzung $C_{14}S_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2$ entsteht. Durch Behandlung mit Schwefelalkalien werden sämtliche Chloratome ausgetauscht, und man gewinnt nach der Methylierung der entstandenen SH-Gruppen einen Körper von der Formel $C_{14}S_6(S.CH_3)_4$, eine Substanz, die sich mit Hydrosulfit wiederum verküpen läßt. Mit Hydrosulfit und Alkali erhält man aus dem direkten Produkt eine dunkelblaue Küpe, aus welcher der reduzierte Farbstoff intensiv auf Baumwolle zieht. Wird die zunächst blaue Färbung ausgewaschen und an der Luft oxydiert, so erzielt man eine rötlich braune Färbung. Behandelt man jedoch die noch nicht oxydierte blaue Färbung mit alkylierenden Körpern, am besten wasserlöslichen Alkylierungsmitteln, wie mit Benzyl-phenyl-dimethyl-ammonium-chlorid, dann werden die SH-Gruppen alkyliert; wenn man jetzt die Baumwolle auswäsch't, bleibt die dunkelblaue Farbe des reduzierten Farbstoffs erhalten, und es tritt keine Oxydation mehr ein. Der Farbstoff ist also hier in der Form der alkylierten Leukoverbindung festgehalten.

Es sei hier an die Tatsache erinnert, daß schon bald nach der technischen Einführung der Schwefelfarbstoffe derartige Alkylierungen der Färbungen von Schwefelfarbstoffen von Heymann in Elberfeld ausgeführt worden sind, ohne daß aber ein wesentlicher technischer Erfolg damit erreicht wurde. Interessant ist dabei, daß die in Substanz alkylierte Leukoverbindung von Schwefelschwarz in Na_2S unlöslich ist, daß sie aber, wie neuerdings gefunden wurde, mit Hydrosulfit eine lösliche Küpe liefert.

Es ist dem Farbstoff-Chemiker zwar geläufig, daß es viele stark gefärbte sog. Leukoverbindungen gibt, in der Wissenschaft ist diese Erscheinung — die Bezeichnung „gefärbte Leukoverbindung“ ist allerdings eine contradictio in adjecto — wenig beachtet worden. Die Erscheinung stark gefärbter Küpen ist nicht auf Schwefelfarbstoffe beschränkt, wenn sie auch in dem angeführten Falle besonders hervortritt. Dabei ist zu bedenken, daß die vielfach sehr intensive Farbe bei Gegenwart eines so starken Reduktionsmittels wie Hydrosulfit und Lauge auftritt. An der Luft oder bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln hellt sich dann der dunkle Ton der gefärbten Faser zu dem lichteren Ton des zurückgebildeten Farbstoffs auf. In dem beschriebenen geschwefelten Chlor-anthracen zeigt die durch Alkylierung festgehaltene Leukoform eine hervorragende Beständigkeit.

Das erhaltene Blau zählt in jeder Hinsicht zu den echtesten, die wir überhaupt kennen. Dies ist von theoretischem Standpunkt aus von besonderer Bedeutung, da in diesem Farbstoff weder N noch O enthalten ist und die farberzeugende Wirkung des Schwefels so in ihrer ganzen Stärke zum Ausdruck kommt.

Meine Herren! Ich habe versucht, durch den Hinweis auf einige wichtige Momente ein ungefähres Bild des Standes unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der S-haltigen Farbstoffe zu geben. Diese Kenntnisse sind, wie Sie gesehen haben, vom chemischen Standpunkte vielfach noch recht unvollkommen, und wenn die Ausführungen vielleicht Anregung zu weiteren Forschungen geben sollten, wird dieser Blick in das Gebiet der alten Farbenchemie seinen Zweck erfüllt haben.
