

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung der Erdalkaliperoxyde

Engler, Carl

Heidelberg, 1910

Die Merkaptane des Anthrachinons und eine neue Klasse schwefelhaltiger
Farbstoffe (Disulfidfarbstoffe)

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Stiftung Heinrich Lanz
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

==== Jahrgang 1910. 5. Abhandlung. ====

Die Merkaptane des Anthrachinons
und eine neue Klasse schwefelhaltiger
Farbstoffe (Disulfidfarbstoffe)

von

Ludwig Gattermann
in Freiburg i. B.

Eingegangen am 14. April 1910



Heidelberg 1910
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 480.

Abhandlung
der Naturgeschichte
des Mineralreichs
von
L. G. G. G.

Die Metalle der Antik
und eine neue Klasse schwerer
Metalle (Oxidmetalle)

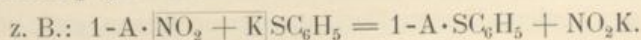
L. G. G. G.



Verlag
Stuttgart

Als die im nachfolgenden beschriebenen Versuche in ihren ersten Anfängen begannen, waren weder Mercaptane des Anthrachinons noch Derivate dieser bekannt. Die ersten Abkömmlinge von Anthrachinonmercaptanen gewann ich vor mehr als 10 Jahren von folgender Überlegung ausgehend: Wie ich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 32, 1127 gezeigt habe, können die beiden Chloratome des Fluoresceinchlorides, welche nur schwierig in OH-Gruppen übergeführt werden können, mit größter Leichtigkeit durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat durch SH-Gruppen ersetzt werden, und es gelang mir so, das Dithiofluorescein; dessen Alkalisalze tiefblau gefärbt sind, darzustellen. Fernerhin ergab sich, daß auch die Alkalisalze von aromatischen Mercaptanen mit dem Fluoresceinchlorid äußerst leicht reagieren, wobei die aromatischen Äther des Dithiofluoresceins entstehen.

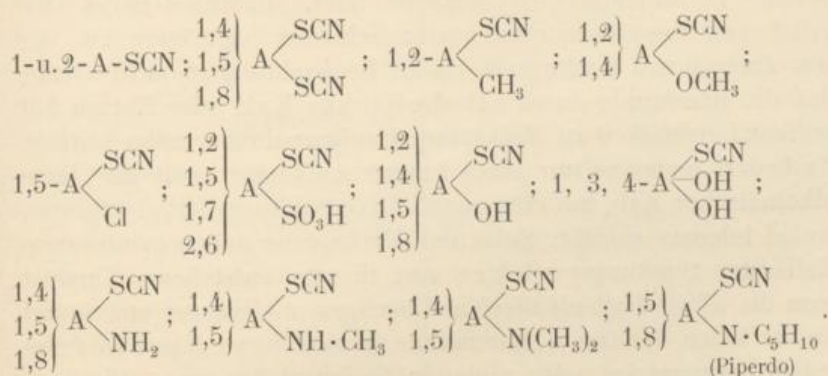
Nach dem D.R.P. Nr. 75054 ist nun auch die Nitrogruppe im 1-Nitroanthrachinon beweglich, indem sie sich z. B. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten durch Oxalkylreste ersetzen läßt. Diese Reaktion veranlaßte mich, zu versuchen, ob sich durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 1-Nitroanthrachinon die Nitrogruppe nicht vielleicht auch durch SH ersetzen ließe. Es trat in der Tat eine Reaktion ein, jedoch nicht im gewünschten Sinne, indem eine einfache Reduktion zum Amin sich vollzog. Die Einwirkung von Alkalisalzen aromatischer Mercaptane führte jedoch zum Ziele, indem hierbei die Nitrogruppe durch den Mercaptanrest ersetzt wurde, wobei die aromatischen Äther von Anthrachinonmercaptanen sich bildeten. Um die Formeln zu vereinfachen, will ich im nachfolgenden einen ein- oder mehrwertigen Rest des Anthrachinons stets durch die Abkürzung „A“ bezeichnen.



Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe von aromatischen Äthern des Anthrachinon-1-Merkaptans gewonnen. Weiterhin ergab sich, daß in dem 1-5-Dinitroanthrachinon beide Nitrogruppen in der gleichen Weise durch die Reste aromatischer Merkaptane ersetzt werden können, wobei die aromatischen Äther des 1-5-Anthrachinon-dimerkaptans (Dithioanthrarufin) erhalten werden. Diese Reaktionen verlaufen äußerst glatt mit fast theoretischer Ausbeute. Die Merkaptanäther kristallisieren ausgezeichnet und sind meistens orangerot gefärbt. Das 1-8-Dinitroanthrachinon erwies sich dieser Reaktion gegenüber als unzugänglich. Alle Versuche, die Merkaptanäther zu verseifen, blieben ohne Erfolg. Selbst das sonst so wirksame Aluminiumchlorid vermochte keine Aufspaltung herbeizuführen.

Ich habe dann die Versuche zur Darstellung der Anthrachinon-merkaptane inzwischen mehrfach wieder aufgenommen, jedoch erst vor kurzem mit dem gewünschten Erfolge. Bekanntlich lassen sich organische Rhodanide durch Säuren oder Schwefelalkalien zu Merkaptanen aufspalten. Ich stellte mir deshalb zunächst aus der Diazoverbindung des 1-Aminoanthrachinons mit Hilfe von Kupferrhodanür 1-Rhodananthrachinon her. Die Reaktion verläuft jedoch nicht glatt, und die Gewinnung von reinem Rhodananthrachinon ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß es des Kupferrhodanürs gar nicht bedarf, daß vielmehr beim bloßen Verkochen der Diazorhodanide, welche sich aus den primär dargestellten Diazosulfaten durch Zusatz von Rhodankalium bilden, unter Abspaltung von Stickstoff Kernrhodanide in glatter Reaktion entstehen. Diese Reaktion, ein Analogon des allgemein möglichen Ersatzes der Diazogruppe durch Jod, erwies sich bei allen bislang untersuchten Aminen des Anthrachinons als durchführbar und führte in mehreren Dutzend Fällen glatt zum Ziele. Es ist überraschend, wie überaus leicht die Rhodangruppe in den Kern eintritt, was sich u. a. darin kundgibt, daß, mit alleiniger Ausnahme des 2-Rhodananthrachinons, nie nachweisbare Mengen der entsprechenden Oxyanthrachinone nebenher gebildet werden. Besonders in den Fällen, wo das Diazosulfat kristallisiert abgeschieden werden kann, verläuft die Reaktion quantitativ, und das Rohprodukt ist direkt kristallisiert. Nicht nur die Monamine und die verschiedenartigsten Derivate dieser lassen sich so in

Monorhodanide überführen, auch die Diamine sind dieser Reaktion zugänglich, wobei, wenn man beide Amidogruppen diazotiert, Dirhodanide erhalten werden, während es sich andererseits auch ermöglichen läßt, nur eine der Amidogruppen zu diazotieren, um so zu Amidomonorhodaniden zu gelangen. Auf diesem Wege sind bislang die folgenden Rhodanide dargestellt:



Die ohne Ausnahme gut kristallisierenden Rhodanide sind, wofern sie keine OH- oder basischen Gruppen enthalten, gelb oder gelbbraun gefärbt. Durch den Eintritt von OH-Gruppen geht die Farbe in Orange über, während die basischen Derivate rotviolett bis violett gefärbt sind.

Das 1-4-Dirhodananthrachinon wurde auf einem überraschenden abnormen Wege erhalten. Diazotiert man 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon und verkocht das Diazosulfat mit Rhodankalium, so erhält man nicht das zu erwartende Nitrorhodanid, sondern das 1-4-Dirhodanid: Es wird also beim Verkochen in wässriger Lösung die Nitrogruppe glatt durch die Rhodangruppe ersetzt, ein Analogiefall zu der anfangs beschriebenen Darstellung der aromatischen Äther des 1-Merkaptans. Als die gleiche Diazoverbindung mit Jodkalium verkocht wurde, entstand glatt das 1-Jod-4-Nitroanthrachinon, wiederum ein Beweis dafür, wie gern gerade ein schwefelhaltiger Rest mit einer S-Bindung an den Kern tritt.

Die Aufspaltung der Rhodanide zu Merkaptanen bot anfangs Schwierigkeiten. Weder mit wässriger Salzsäure noch mit Lösungen dieser Säure in Alkohol oder Eisessig konnte selbst im Bombenrohr eine Spaltung erzielt werden. Erhitzt man jedoch die Rhodanide mit alkoholischem Schwefelalkali, so findet sofort

eine Aufspaltung statt, wobei sich intensiv gefärbte Mercaptansalze bilden. Es gelang jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch reine Mercaptane oder auch nur reine Derivate dieser zu gewinnen, was seinen Grund darin hat, daß neben der Spaltung auch noch Reduktionen an den CO-Gruppen sich vollziehen, die nicht rückgängig gemacht werden können, ohne daß die SH-Gruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. Überdies haftet den erhaltenen Produkten elementarer Schwefel hartnäckig an. Es war deshalb von Wichtigkeit, als die Beobachtung gemacht wurde, daß die Rhodanide durch alkoholisches Kali oder Natron mit größter Leichtigkeit zu Mercaptanen aufgespalten werden können. Es bedarf meistens nur eines kurzen Aufkochens mit 10% igem alkoholischen Kali, um eine quantitative Spaltung herbeizuführen, wobei intensiv gefärbte Salze der Mercaptane neben cyansaurem Kali oder Spaltungsprodukten von diesem entstehen. Versetzt man die alkoholisch-alkalischen Lösungen mit Wasser und säuert an, so fallen die freien Mercaptane je nach ihrer Natur in Form gelber, orangeroter oder violetter Niederschläge aus. Die Darstellung der reinen Mercaptane im kristallisierten Zustande ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es beruht dies darauf, daß sie außerordentlich leicht zu Disulfiden oxydiert werden, und zwar selbst dann, wenn man das Lösen unter Luftabschluß vornimmt. Man erhält beim Umkristallisieren zwar kristallisierte Abscheidungen, die auch richtige Analysenwerte liefern, allein jene sind trotzdem nicht einheitlich, sondern bestehen aus Mischungen der Mercaptane mit den Disulfiden, was sich an unscharfen Schmelzpunkten, sowie darin zeigt, daß die Gemische in Alkalien nicht vollständig löslich sind. Derivate der Mercaptane sind aus den alkalischen Lösungen jedoch in der verschiedensten Art ohne jede Schwierigkeit zu gewinnen.

Was die Farbe der Alkalisalze der Mercaptane anbelangt, so zeigt der Vergleich, daß wie beim Fluorescein, so auch hier beim Ersatz von O durch S eine „Vertiefung“ der Färbung eintritt, dem folgenden Schema entsprechend:

Gelb → orange → rot → violett → blau → grün.

OH	Alkalisalz	SH	Alkalisalz
1-A·OH	rot	1-A·SH	violett
2-A·OH	gelbstichig rot	2-A·SH	bläustichig rot
1,4-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ Chinizarin	violett	1,4-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{matrix}$	grün
1,5-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ Anthrarufin	gelbstichig rot	1,5-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{matrix}$	violett
1,8-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ Chrysazin	bläustichig rot	1,8-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{matrix}$	violett
1,4-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$	violett	1,4-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$	rein blau
1,3,4-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ Purpurin	bläustichig rot	1,3,4-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$	violett
1,4-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	rotstichig violett	1,4-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	rein blau
1,5-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	gelbstichig rot	1,5-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	violett
1,8-A $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	gelbstichig rot	1,8-A $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	violett

Von besonderem Interesse ist der Übergang des Chinizarins über Monothiochinizarin in Dithiochinizarin, wobei die violette Farbe der Alkalisalze des ersteren zunächst in ein reines Blau und schließlich in Grün übergeht.

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich fernerhin, daß in der Reihe der Mercaptane die Stellung der Substituenten auf die Färbung der Salze den gleichen Einfluß ausübt wie in der Reihe der Oxyderivate. So ist z. B. das 1-Mercaptan in alkalischer Lösung tiefer gefärbt als das 2-Mercaptan. Bei den Disubstitutionsprodukten sind diejenigen, welche zwei auxochrome Gruppen in 1—4-Stellung enthalten, den 1—5- und 1—8-Isomeren gegenüber auch hier besonders durch eine tiefere Färbung aus-

gezeichnet. So ist z. B. Dithiochinizarin in alkalischer Lösung grün gefärbt, während Dithioanthrarufin und Dithiochryszin sich violett lösen. Die gleiche Erscheinung finden wir bei den Amino-merkaptanen wieder, von denen die 1—4-Verbindung sich rein blau löst, wohingegen das 1—5- und 1—8-Isomere violett gefärbt ist.

Was den Eintritt nichtauxochromer Substituenten anbelangt, so ruft dieser auch bei den Merkaptanen nur eine geringfügige Änderung der Grundfarbe hervor.

So löst sich z. B. das 5-Chlor-1-Merkaptan fast mit der gleichen Farbe in Alkalien wie das nichtsubstituierte 1-Merkaptan, und das gleiche gilt von der 5- und 7-Sulfosäure des 1-Merkaptans.

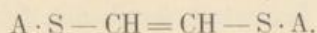
Derivate der Merkaptane.

Auch die Merkaptane des Anthrachinons lassen sich durch Oxydation in alkalischer Lösung leicht und quantitativ in gut kristallisierende Disulfide überführen. Die Eigenfarbe dieser ist in gesetzmäßiger Weise von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängig. Bei der Besprechung der färbenden Eigenschaften der Merkaptane wird hiervon ausführlich gehandelt werden. Aus Dimerkaptanen können keine einheitlichen Disulfide erhalten werden.

Die Merkaptane des Anthrachinons reagieren ferner mit größter Leichtigkeit mit Halogenalkylen unter Bildung von Merkaptanäthern. Versetzt man wässrig-alkoholisch-alkalische Lösungen von Merkaptanen, wie solche bei der Spaltung der Rhodanide erhalten werden, mit Halogenalkyl, so wird das Reaktionsgemisch schon nach ganz kurzem gelinden Erhitzen entfärbt, wobei sich meistens direkt kristallisierte Äther abscheiden. Auf diesem Wege wurden viele Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und andere Äther dargestellt. Durch Oxydation lassen sich diese in Sulfone überführen. Auch Dihalogenkohlenwasserstoffe reagieren glatt mit zwei Molekülen der Merkaptane, wobei unter Anwendung von Äthylenbromid Derivate des Dithioglykols entstehen, z. B. $A \cdot S - CH_2 \cdot CH_2 - S \cdot A$.

Die größere Reaktionsfähigkeit der Merkaptane gegenüber den Oxyanthrachinonen zeigt sich auch darin, daß erstere leicht und glatt selbst mit Halogen reagieren, welches an einem doppelt gebundenen C-Atom haftet. Aus dem 1-Merkaptan und s-Di-

chloräthylen erhält man z. B. den Acetylenäther:

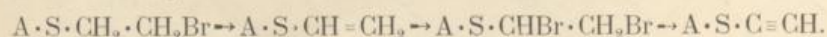


Auch hier zeigen sich in der Eigenfarbe wieder bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Während der Äthylenäther gelb gefärbt ist, besitzt der Acetylenäther eine tiefrote Farbe. Durch eine Doppelbindung wird somit die Farbe vertieft, was sich später noch in einem andern Falle zeigen wird.

Mit Monochloressigsäure reagieren alkalische Mercaptanlösungen ebenfalls äußerst leicht, indem sich Anthrachinonylderivate der Thioglykolsäure, z. B. $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, bilden.

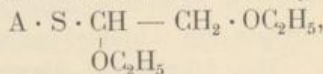
Die Alkalisalze dieser besitzen nicht mehr die intensive Färbung der Mercaptansalze, sondern sind gelb gefärbt, falls nicht auxochrome Gruppen die Farbe nüancieren.

Während die bis jetzt beschriebenen Mercaptanderivate auch in anderen Reihen bekannt sind und in der Anthrachinonreihe nur die Leichtigkeit ihrer Bildung bemerkenswert ist, lassen sich hier noch andere Mercaptanderivate darstellen, die in niedriger molekularen Reihen bislang nicht beschrieben sind, und deren Reindarstellung in der Anthrachinonreihe nur durch deren große Kristallisationsfähigkeit ermöglicht wird. Läßt man z. B. auf das 1-Merkaptan in alkalischer Lösung einen großen Überschuß von Äthylenbromid einwirken, so wird das H-Atom der SH-Gruppe durch den Bromäthylrest ersetzt, und man erhält den Bromäthyläther des Mercaptans $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, der gelb gefärbt ist. Erhitzt man diesen mit alkoholischem Kali, so wird HBr abgespalten, und es bildet sich der entsprechende Vinyläther $A \cdot S \cdot CH = CH_2$, der durch das Vorhandensein der Doppelbindung eine tief braunrote Farbe besitzt. Dieser lagert zwei Atome Brom an und geht dabei in den intensiv gelb gefärbten Dibromäthyläther $A \cdot S \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ über. Aus ihm läßt sich durch alkoholisches Kali zweimal HBr abspalten, wobei der rot gefärbte Acetylenäther $A \cdot S \cdot C \equiv CH$ entsteht. Dieser vermag ein schwach verpuffendes Silbersalz zu bilden. Es läßt sich somit die folgende Reaktionsfolge ausführen:



In gleicher Weise läßt sich aus dem 1-Merkaptan und einem Überschuß von Dichloräthylen der Monochlorvinyläther $A \cdot S \cdot CH = CHCl$ gewinnen, der durch Abspaltung von HCl den eben erwähnten Acetylenäther liefert.

Läßt man auf den Monobromäthyläther Kaliumacetat einwirken, so wird das Bromatom durch den Essigsäurerest ersetzt und man erhält das Acetylderivat $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$ eines Oxäthyläthers $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, welch letzteren man durch Verseifung des ersteren gewinnen kann. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf den Bromäthyläther wird das Bromatom durch den Oxalkylrest ersetzt, wobei die Äther des Oxäthyläthers, z. B. $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, entstehen. Aus dem Dibromäthyläther und absolutem Alkohol bildet sich beim Erhitzen der Diäthyläther eines Dioxäthylmerkaptanäthers



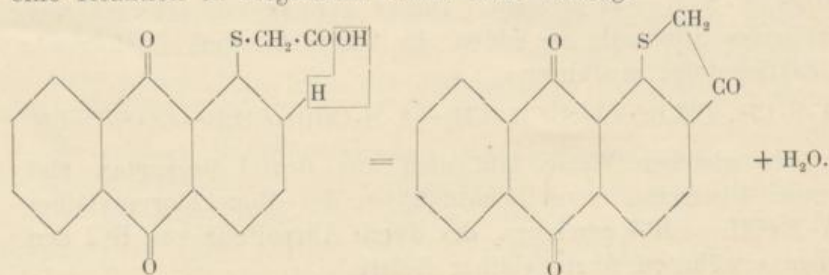
während beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter geeigneten Bedingungen ein Molekül HBr abgespalten und das zweite Bromatom durch Äthoxyl ersetzt wird, so daß ein Äthoxyvinyläther $A \cdot S \cdot \underset{\substack{| \\ OC_2H_5}}{C} = CH_2$, der rot gefärbt ist, entsteht.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß die Konstitution des Äthoxyvinyläthers nicht ganz sicher ist, indem, abgesehen von Stereoisomerie, es nicht ausgeschlossen ist, daß ihm die folgende Formel zukommt: $A \cdot S \cdot CH = CH \cdot OC_2H_5$.

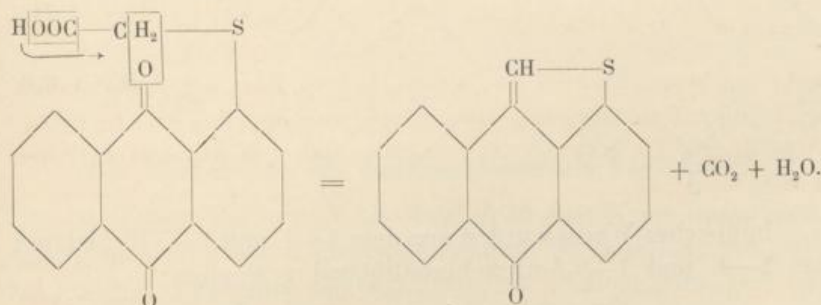
Bei den Versuchen, aus dem Dibromäthyläther zwei Moleküle HBr abzuspalten, wurde dieser unter anderem auch mit Pyridin erhitzt, wobei eine tiefrote Verbindung erhalten wurde, die sich überraschenderweise mit dem oben erwähnten Acetylenäther des Merkaptans identisch erwies. Vermutlich hat hier eine Abspaltung von zwei Molekülen Methylenbromid stattgefunden.

Ringschlüsse an der 1-Merkaptangruppe.

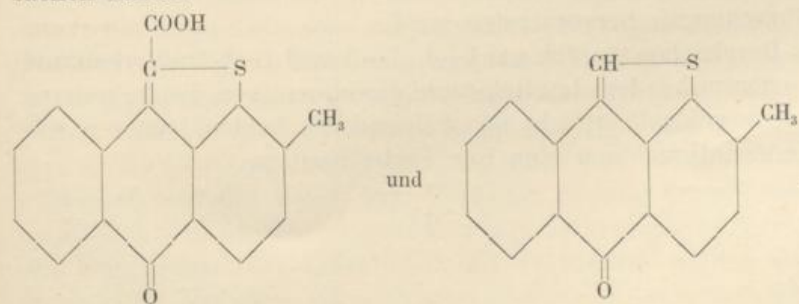
Es erschien nicht ausgeschlossen, daß bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel auf die 1-Anthrachinonylthioglykolsäure eine Reaktion in folgendem Sinne sich vollzog:



Aus dem so erhaltenen Produkte hätte man dann zu einem Thioindigo der Anthrachinonreihe gelangen können. Zu diesem Zwecke wurde die Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, wobei in guter Ausbeute ein schön kristallisierendes Reaktionsprodukt erhalten wurde. Die Analyse ergab, daß bei der Reaktion nicht nur ein Molekül Wasser, sondern überdies noch ein Molekül CO_2 abgespalten ist. Die Reaktion läßt sich nur so erklären, daß nach der benachbarten CO-Gruppe ein Thiophenringschluß stattgefunden hat:

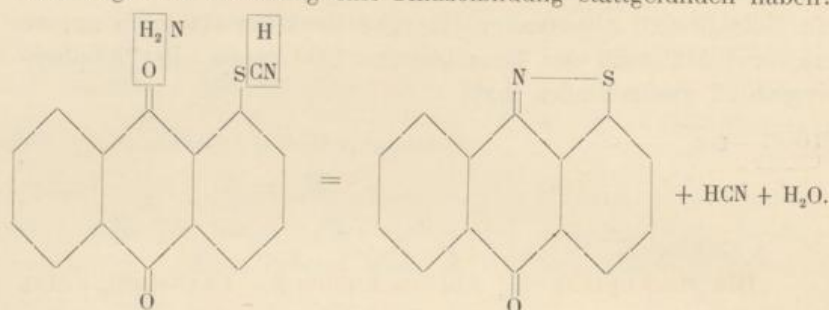


Das 1-Anthrachinothiophen ist, wie das Anthrachinon selbst, nur schwach gelb gefärbt, so daß durch die neue Ringbildung eine Farbenveränderung nicht bedingt wird. Die Neigung zur Bildung des Thiophenringes ist so groß, daß es in einem Falle überhaupt nicht gelang, aus dem Merkaptan und Chloroessigsäure die Thioglykolsäure zu gewinnen, indem sich direkt das Thiophen und neben diesem dessen Karbonsäure bildete. Es war dies der Fall beim 2-Methylanthrachinon-1-Merkaptan, und die besonders leicht verlaufende Ringbildung dürfte wohl sterische Ursachen haben:

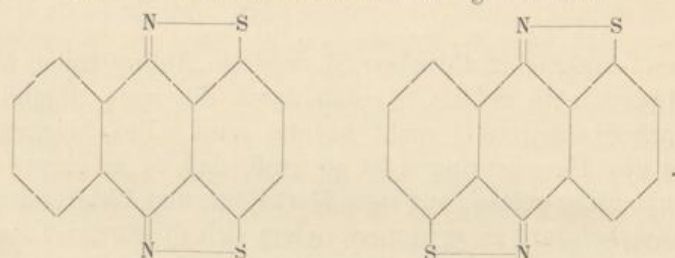


Eine andere ebenfalls sehr glatt verlaufende Ringbildung wurde beobachtet, als α -Rhodanide mit wässrigem oder alko-

holischem Ammoniak in der Bombe erhitzt wurden, wobei in guter Ausbeute schön kristallisierende Verbindungen erhalten wurden, deren Analyse ergab, daß aus einem Moleküle eines Monorhodanides und einem Molekül Ammoniak je ein Molekül Blausäure und Wasser abgespalten ist. Es muß deshalb hier nach folgender Gleichung eine Thiazolbildung stattgefunden haben:

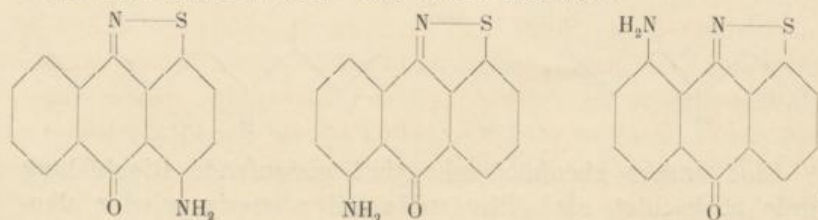


In gleicher Weise wurden aus dem 1—4- und 1—5-Dirhodanid das 1—4- und 1—5-Anthrachinodithiazol gewonnen:

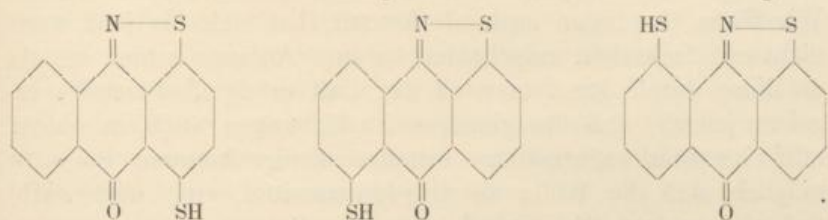


Alle diese Thiazole sind nur hellgelb gefärbt, so daß auch durch diesen Ringschluß, selbst wenn er zweimal eingetreten ist, keine wesentliche Farbenänderung der Muttersubstanz, des Anthrachinons, hervorgerufen wird.

Desgleichen wurden aus 1—4-, 1—5- und 1—8-Amidorhodanid die entsprechenden Amidthiazole gewonnen, von denen erstes intensiv goldgelb gefärbt ist, während die beiden letzteren wie 1-Aminoanthrachinon eine rote Farbe besitzen:



In diesen Amidothiazolen konnte nun, wie in den Amidoanthrachinonen, die Amidogruppe durch Rhodan ersetzt werden. Bei der Spaltung dieser Rhodanide durch alkoholisches Kali wurden Thiazolmercaptane erhalten, deren alkalische Lösungen wie die des Anthrachinon-1-Merkaptans violett gefärbt sind, so daß auch hier wiederum der Thiazolring ohne Einfluß auf die Färbung ist:



Die Mercaptane des Anthrachinons als Farbstoffe.

Die ersten Färbeversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Wolle mit einer alkalischen Lösung des 1-Merkaptans, wie sie bei der Aufspaltung des 1-Rhodanides erhalten wird, getränkt und dann der Luft ausgesetzt wurde: Die violette Farbe des Mercaptansalzes verschwindet bald, und es scheidet sich das gelbe Disulfid ab. Diese Färbemethode ist jedoch äußerst unvollkommen, indem der größte Teil des Disulfides beim Waschen mit Wasser fortgeht und das auf der Faser haftende Disulfid sehr ungleichmäßig und fleckig angefärbt hat. Später wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Kochen der Wolle mit einer wässrigen Suspension des freien Mercaptans schöne und gleichmäßige Ausfärbungen erhält, und es wurde deshalb stets in folgender Weise verfahren: Man spaltet das Rhodanid mit alkoholischem Kali auf, verdünnt mit viel Wasser, filtriert und säuert mit Essigsäure schwach an, wobei die freien Mercaptane ausfallen. In die so erhaltene Suspension bringt man gut getrennte Wolle und erhitzt allmählich bis schließlich zum lebhaften Sieden. Man beobachtet hierbei folgendes: Hält man die Temperatur längere Zeit bei 40–50°, so zieht das Mercaptan fast vollständig auf die Wolle auf. Daß die Färbung unter diesen Umständen dem Mercaptan zuzuschreiben ist, ergibt sich daraus, daß beim Seifen der größte Teil des Farbstoffes wieder abgezogen wird. Nur eine ganz schwache Färbung, die auf die Bildung geringer Mengen von Disulfid zurückzuführen ist, hinterbleibt. Erhitzt man jedoch bis zum lebhaften Sieden, so tritt oberhalb

50° eine Farbenveränderung unter Aufhellung ein, und nun ist die Färbung gegen Seife beständig. Die so erhaltenen Färbungen entsprechen der Farbe der Disulfide, so daß der ganze Färbvorgang darauf beruht, daß bei niederen Temperaturen das freie Merkaptan sich mit der Wolle vereinigt, worauf bei höherer Temperatur eine Oxydation des Merkaptans zum Disulfid erfolgt. Wie diese Oxydation zustande kommt, hat sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden lassen. Anfangs schien es, als ob diese durch den Sauerstoff der Luft erfolgte. Versuche ergaben jedoch, daß die gleichen Ausfärbungen auch in einem luftfreien Kohlensäurestrom erhalten werden können. Es wäre möglich, daß die Wolle als Oxydationsmittel wirkt oder auch, daß elementarer Wasserstoff sich abspaltet.

Die Merkaptane geben nur auf Wolle schöne Ausfärbungen. Seide wird zwar auch angefärbt, allein wesentlich schwächer als Wolle. Die Disulfidfarbstoffe zeichnen sich durch ein großes Egalisierungsvermögen aus. Man braucht die Wolle ohne dauerndes Umziehen mit den Merkaptanen nur unter mehrfachem Umschütteln zu kochen und erhält so, wenigstens im kleinen, durchaus gleichmäßige Ausfärbungen.

Das 1-Merkaptan liefert sehr leicht ein kräftiges, reines Goldgelb, wobei das Bad fast vollkommen ausgezogen wird. Ganz anders verhält sich das 2-Merkaptan. Dieses geht auch leicht als solches auf die Wolle, wobei anfangs schmutziggelbe und später gelbbraune Ausfärbungen entstehen. Behandelt man schwache Ausfärbungen mit Seife, so geht der größte Teil des Merkaptans in Lösung, und es hinterbleibt ein wenig intensives unansehnliches Gelb. Auch bei stärkeren Färbungen geht selbst nach einstündigem Kochen beim Seifen viel Merkaptan herunter, und das haftenbleibende Disulfid ist schmutzig gelbbraun gefärbt. Diese Erscheinungen beruhen darauf, daß ja allgemein die 2-Verbindungen des Anthrachinons weniger gefärbt sind als die der 1-Reihe, und daß überdies die Oxydation der 2-Merkaptane auf der Wolle wie auch in Lösung sich bei weitem schwieriger vollzieht als die der 1-Merkaptane. So war es z. B. auch möglich, das 2-Merkaptan ohne Schwierigkeit durch Umkristallisieren rein zu gewinnen. Wie das 2-Merkaptan verhalten sich auch dessen Sulfosäuren. Führt man in das 2-Merkaptan Amidogruppen ein, so erhält man intensive reine Ausfärbungen. Färbt man z. B. Wolle mit 1-Amino-Anthrachinon-2-Merkaptan aus, so geht letz-

teres sehr bald mit tief braunroter Farbe auf die Faser, beim Seifen wird die Färbung jedoch fast ganz heruntergezogen. Erhitzt man mindestens eine Stunde zum lebhaften Sieden, so geht das Braunrot immer mehr in ein Ziegelrot über, indem sich das Disulfid bildet. Trotz einstündigen Kochens wird jedoch beim Seifen noch viel Merkaptan abgezogen. Wäscht man die braunrote Ausfärbung des freien Merkaptans aber nur mit Wasser gut aus und bringt sie dann in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsperoxyd, so entsteht sofort das gegen Seife beständige, intensiv ziegelrote Disulfid. Also auch hier zeigt sich die schwere Oxydierbarkeit des 2-Merkaptans auf der Faser beim bloßen Kochen. Soweit sich zurzeit übersehen läßt, ist dies ein allgemeiner Unterschied zwischen α - und β -Merkaptanen.

Äußerlich ähnlich wie beim β -Merkaptan liegen die Verhältnisse beim 1-4-, 1-5- und 1-8-Dimerkaptan, die ebenfalls nur schmutzigbraune Färbungen liefern, trotzdem sie zwei α -SH-Gruppen enthalten. Der Grund für die mangelnde Farbstoffnatur ist hier allerdings ein anderer und dürfte wohl darin zu suchen sein, daß bei der Oxydation nicht ein einziges neutrales Disulfid sich bilden kann, sondern daß Gemische von Polydisulfiden entstehen, die an den Endmolekülen noch je eine freie SH-Gruppe enthalten.

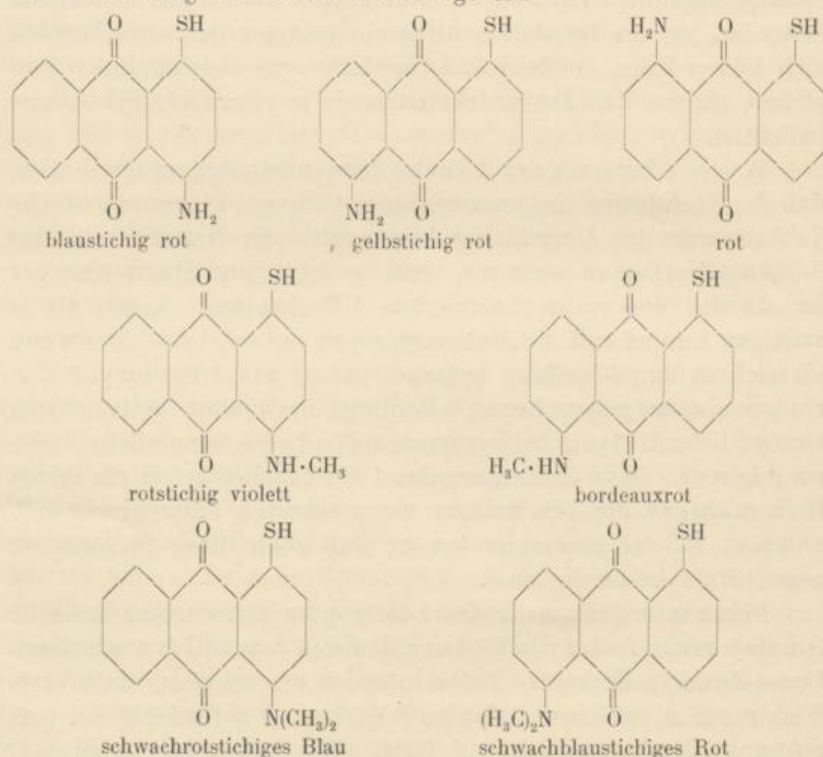
Was die Derivate des 1-Merkaptans anbelangt, so ergab sich, daß die Einführung nichtauxochromer Gruppen keine wesentliche Veränderung der Grundfarbe hervorruft. So liefert z. B. das 5-Chlor-1-Merkaptan auch ein Gelb, welches nur etwas rötlicher ist als das des nichtsubstituierten 1-Merkaptans. Einen etwas größeren Einfluß ruft die Methoxylgruppe hervor, besonders wenn sie sich in der 4-Stellung befindet, indem das 4-Methoxyl-1-Merkaptan ein ausgesprochenes, allerdings noch stark gelbstichiges Orange liefert. Auch Sulfogruppen rufen keine wesentliche Änderung hervor. Die 5-Sulfosäure des 1-Merkaptans liefert ein reines Gelb, während die 7-Sulfosäure mehr schwach braunstichig gelb anfärbt. Es sei besonders betont, daß auch diese Sulfosäuren gegen Seife beständig sind.

Führt man dagegen in das 1-Merkaptan auxochrome basische Gruppen ein, so wird die Färbung dadurch wesentlich modifiziert. Das 4-Amino-1-Merkaptan liefert nämlich ein schönes, stark blautichiges Rot, während 5-Amino-1-Merkaptan gelbstichig rot und 8-Amino-1-Merkaptan rein rot färbt. Wir haben hier wiederum

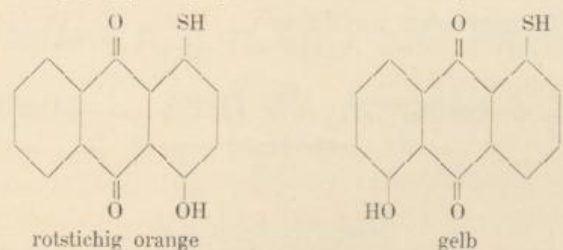
die allgemeine Erscheinung, daß eine auxochrome Gruppe in der 4-Stellung die Farbe mehr vertieft, als wenn sie sich in der 5- oder 8-Stellung befindet. Weiterhin wird auch hier bestätigt, daß die 1—8-Derivate tiefer gefärbt sind als die entsprechenden 1—5-Derivate. Ersetzt man in der Amidogruppe der Aminomerkaptane ein H-Atom durch einen Alkylrest, so wird die Farbe weiterhin vertieft. Das blaustichige Rot des 1—4-Aminomerkaptans geht beim 4-Methylamino-1-Merkaptan in ein rotstichiges Violett über. Das gelbstichige Rot des 1—5-Aminomerkaptans verwandelt sich durch die Einführung einer Methylgruppe in ein Bordeauxrot.

Noch weiter vertieft wird die Farbe, wenn man in die Amidogruppe zwei Alkylreste einführt: 4-Dimethylamino-1-Merkaptan liefert ein nur schwachrotstichiges Blau, während die entsprechende 1—5-Verbindung rot mit etwas Blaustich anfärbt.

Auch bei diesen sekundären und tertiären Aminen bestätigt sich wieder die Gesetzmäßigkeit, daß die 1—4-Stellung bezüglich der Vertiefung besonders bevorzugt ist.



Durch die Einführung einer auxochromen Oxygruppe in das 1-Merkaptan wird eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen, wenn erstere sich in der 4-Stellung befindet, indem das Gelb des 1-Merkaptans in ein stark rotstichiges Orange verwandelt wird. Führt man jedoch die Oxygruppe in die 5-Stellung ein, so wird das ursprüngliche Gelb nur wenig nüanciert. Auch hier wiederum die Bevorzugung der 1—4-Stellung. Die Färbungen sind trotz der freien Oxygruppen gegen Seife beständig.



Wie schon oben hervorgehoben wurde, wird durch die Schließung eines Thiazolringes die Eigenfarbe der Rhodanide, sowie die Farbe der Alkalisalze der Merkapthane gegenüber den entsprechenden Anthrachinonderivaten kaum verändert. Das gleiche ergab sich bei den Ausfärbungen mit dem Thiazolmerkaptanen. Sowohl das 1—5- wie 1—8-Thiazolmerkaptan färbt gelb wie das einfache 1-Merkaptan. Was schließlich die Oxymerkapthane anbelangt, so erwiesen sich diese auch noch als **polychromatische** Farbstoffe, indem sie auch auf mit Metalloxyden gebeizter Wolle in Form von Metall-Lacken aufziehen. Bevorzugt ist hier wieder das 4-Oxy-1-Merkaptan, welches auf mit Tonerde gebeizter Wolle statt des rotstichigen Orange, welches es auf reiner Wolle liefert, türkischrotähnlich anfärbt. Auf chromierter Wolle wird ein Braunrot erhalten. Das auf reiner Wolle gelb ziehende 5-Oxy-1-Merkaptan färbt auf Tonerdebeize orange, auf Chrombeize braun. Da das nichtsubstituierte 1-Merkaptan auf gebeizter Wolle genau so wie auf ungebeizter anfärbt, die SH-Gruppe somit der Lackbildung nicht fähig ist, so müssen die Färbungen der Oxymerkapthane auf gebeizter Wolle in der Weise zustande kommen, daß sich zunächst die Dioxydisulfide bilden, welche dann, sobald sie auf der Faser haften, mit dem Metalloxyd an den Oxygruppen beim längeren Kochen Salzbildung eingehen, welche beiden Phasen auch an der Farbenveränderung während des Färbeprozesses beobachtet werden können.

Die experimentellen Einzelheiten vorstehender Arbeit werden demnächst in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlicht werden.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, der Direktion der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO. zu Elberfeld und insbesondere meinem verehrten Freunde Herrn Direktor Dr. ROB. E. SCHMIDT und seinen Mitarbeitern für die gütige Überlassung der Ausgangsmaterialien, ohne welche die vorliegende Arbeit nicht hätte ausgeführt werden können, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

