

Zur Kenntnis der grünen Schwefelfarbstoffe.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 769

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Franco Vannotti, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Bedigliora (Tessin)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Weida i. Thür. 1933

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen

Leer - Vide - Empty

Dem Andenken meiner lieben Mutter.

Leer - Vide - Empty

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hoch-
verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David,

für die wohlwollende Unterstützung und das rege Interesse,
das er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen auf-
richtigen, bleibenden Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Wenn auch schon sehr viel über die Schwefelfarbstoffe gearbeitet wurde, so ist es doch erst vor kurzer Zeit gelungen, eine befriedigende Konstitutionsaufklärung einiger derselben zu finden, die, gestützt auf entsprechende Synthesen der untersuchten Produkte, eine sichere Formel aufzustellen erlaubt.

Neben den bekannten gelben Thiazolfarbstoffen wurde durch die grundlegende Arbeit von Bernasconi¹ die Konstitution einiger blauer Schwefelfarbstoffe und später durch die Arbeit von Keller² diejenige einiger grüner sichergestellt.

Es ist leicht begreiflich, daß einer solchen Untersuchung infolge der Eigenschaften der untersuchten Körper große Schwierigkeiten entgegenstanden. Man kann zusammenfassend folgendes darüber sagen:

1. Es ist nicht möglich, in den Einzelheiten den Bildungsgang des Farbstoffes zu verfolgen. Bei der Schmelze entsteht keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von an der Luft oxydativ veränderlichen Produkten.
2. Es gelingt weder die Farbstoffe noch irgendwelche Derivate zu kristallisieren.
3. Das Fehlen von physikalischen Konstanten gestattet die Identifikation mit synthetischen Produkten nicht.

Nur im Falle des Immedialreinblaus³ konnte man durch bromierenden Abbau Spaltprodukte erhalten, die einen

¹ E. Bernasconi, Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe. *Helv.* XV, 287 (1932).

² E. Keller, Zur Kenntnis der blauen und grünen Schwefelfarbstoffe. Zürich, Dissertation Nr. 733.

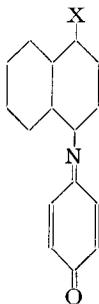
³ R. Gnehm, *B.* 37, 2617, 3032 (1904).

sicheren Rückschluß auf die Konstitution des Farbstoffes erlauben.

Heute können wir aber mit Sicherheit annehmen, daß der Thiazinkomplex den blauen und grünen Schwefelfarbstoffen zugrunde liegt, wie durch die Untersuchungen von Bernasconi und Keller¹, auf welche wir hinweisen, bewiesen worden ist.

Wenn man die Patentliteratur über grüne Schwefelfarbstoffe betrachtet, so kann man annehmen, daß viele davon Kupferkomplexe darstellen, ohne jedoch durch experimentelle Grundlagen einen positiven Beweis dafür zu haben. Daß der Kupferzusatz zur Schmelze blauer Schwefelfarbstoffe die Nuance nach grün verschiebt, ist bekannt, ebenso, daß die Temperatur der Schmelze eine Rolle spielt².

Allgemein kann man sagen, daß ein Indophenol vom Typus der Formel I (wobei X eine Nitro-, Amino-, Arylamino- usw. Gruppe sein kann) die Grundlage aller neueren Schwefelgrüne sei.



Formel I.

Es sei noch erwähnt, daß auch in diesem Falle ein Kupferzusatz eine Verschiebung der Nuance gegen Gelb hervorruft. Keller ist der Ansicht, daß „offenbar für die Bildung grüner Schwefelfarbstoffe wichtig ist, daß die α -ständige Aminogruppe, das ist bei den als Ausgangsmaterialien ver-

¹ loc. cit.

² Siehe z. B. DRP. 123922; Frdl. VI, 677.

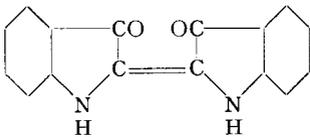
wendeten Indophenolen die Arylaminogruppe, die im Aryl in p-Stellung zur Aminogruppe keine Hydroxylgruppe enthält, geschützt wird, d. h. die Kondensationsmöglichkeit dieser Gruppe ausgeschaltet wird¹.

Unsere auf diesem Gebiete durchgeführten Versuche haben ergeben:

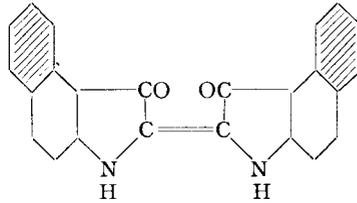
Der Übergang von Dibenzothiazinen zu Naphthobenzothiazinen ist die Ursache der Farbenänderung von blau nach grün, was übrigens auch bei anderen Farbstoffklassen, wie z. B. beim Indigo, der Fall ist².

¹ Keller, loc. cit., S. 24.

² H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, S. 470:

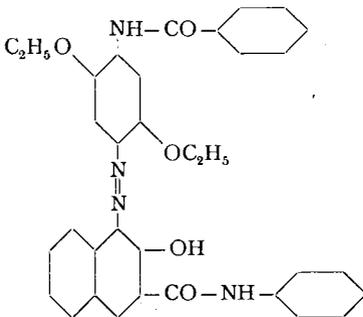


Indigo, blau

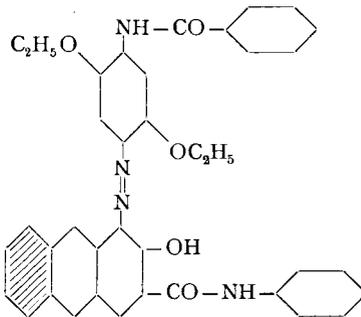


2,1-Naphthalinindigo, blaugrün

oder auch H. E. Fierz-David, Konstitution und Systematik der Schwefel-farbstoffe, Die Naturwissenschaften, 1932, S. 945 (Heft 51). Ersetzt man in der Kombination der Echtblau-BB-Base mit Naphthol AS das Naphthalinderivat durch das um einen Benzolkern größere Anthrachinonderivat (Naphthol ASGR), so bemerkt man eine Verschiebung der Nuance von blau nach grün.

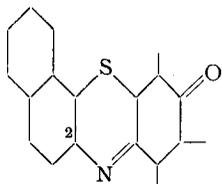


(AS) blau

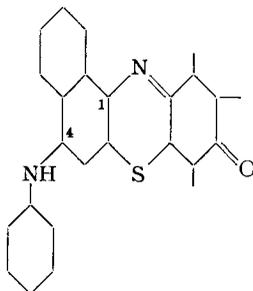


(ASGR) grün.

Schwefelfarbstoffe vom Typus der Formel II (d. h. aus β -Naphthylamin hergestellt) zeigen grünstichig blaue Nuancen, diejenigen aus Thiazinen vom Typus der Formel III (d. h. aus α -Naphthylamin hergestellt) dagegen blaugrüne bis rein grüne Töne.

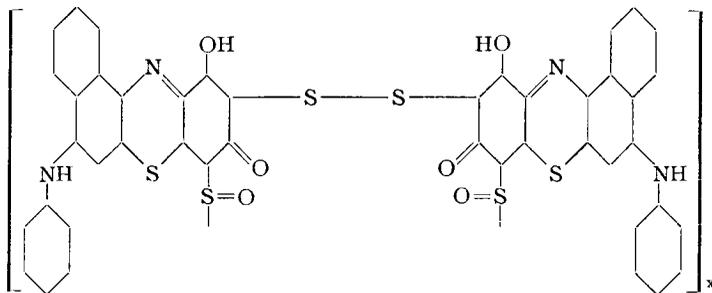


Formel II



Formel III.

In der vorliegenden Arbeit wurde die synthetische Darstellung des Schwefelfarbstoffes folgender Konstitution versucht:

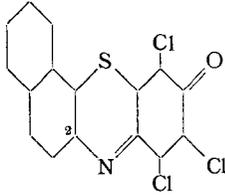


Formel IV

der dem unsulfurierten Pyrogengrün entspricht.

Anschließend daran wurde eine ganze Serie ähnlich zusammengesetzter Schwefelfarbstoffe hergestellt, um den Einfluß der in p-Stellung zur Aminogruppe (des Naphthylamins) stehenden Arylamino-substituenten zu studieren, sowie die entsprechenden Produkte aus β -Naphthylamin (d. h. mit

geschützter p-Stellung), deren einfachster Vertreter das Trichlor- β -Naphthobenzothiazin folgender Konstitution ist:



Formel V.

Allgemeiner Teil.

Die Synthese eines Thiazinschwefelfarbstoffes.

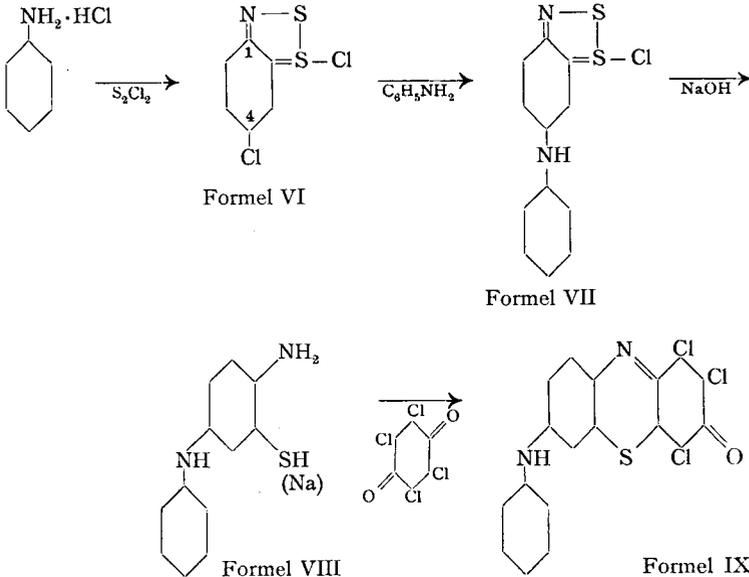
I. Synthese eines Thiazins (nach R. Herz).

Die Erfindung von Richard Herz¹ ermöglicht eine einfache Synthese jener Thiazine, welche man als Grundgebilde der blauen und grünen Schwefelfarbstoffe bezeichnen kann.

Durch Einwirkung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) auf trockene Arylaminochlorhydrate (DRP. 360690) oder auf die in indifferenten Lösungsmitteln gelösten freien Basen (DRP. 367344) erhält man die entsprechenden p-Chlor-Arylenthiazthioniumchloride vom Typus der Formel VI, die leicht mit Arylaminen zu p-Arylamin-Arylenthiazthioniumverbindungen (Formel VII) reagieren. Durch alkalische Verseifung bildet sich das entsprechende o-Amidothiophenol (Formel VIII) bzw. das o-Amidomercaptid, welches letzte nach Julius und Münch mit Chlorchinonen kondensiert zum Trichlorthiazin der Formel IX führt. Durch Schwefelung desselben gelangt man zu den entsprechenden Schwefelfarbstoffen.

¹ DRP. 360690; Frdl. XIV, S. 908;
" 367344; " XIV, " 912;
" 367345; " XIV, " 914;
" 370854; " XIV, " 915;
" 367346; " XIV, " 918;
" 364822; " XIV, " 920;
" 445270; " XV, " 611;
" 487849; " XVI, " 465;
" 491224; " XVI, " 470;
" 477697; " XVI, " 1547.

Schematisch gestaltet sich die Reaktion folgendermaßen:



Die soeben geschilderte Synthese von R. Herz erlaubt theoretisch die mannigfaltigsten Verbindungen herzustellen, doch gelingt das nicht immer; es sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß die Synthese der Benzothiazine weitaus besser verläuft als diejenige der Naphthothiazine, und daß allgemeingeltende Bildungsweisen in der Praxis nur für bestimmte Ausgangskörper zutreffen¹.

Unsere Versuche haben weiter gezeigt, daß man die Herzsche Synthese vereinfachen kann in dem Sinne, daß schon Arylenthiazthioniumchloride direkt mit Chinonen zu Thiazinen kondensiert werden können, was sicher einen Vorteil darstellt, indem die Ausbeute beträchtlich erhöht wird und das Verfahren sich durch größere Billigkeit auszeichnet¹.

¹ Siehe experimentellen Teil.

2. Schwefelung eines Thiazins.

Zur Schwefelung der obigen Produkte wurden verschiedene Versuche ausgeführt, jedoch gelang es nur unter Anwendung von energischen Schwefelungsmitteln und längerer Einwirkung das Thiazin zu schwefeln. Es ist anzunehmen, daß die Unlöslichkeit des Thiazins in Schwefelnatrium und die dementsprechende geringere Reaktionsfähigkeit der Chloratome (wahrscheinlich nur zwei) die Ursache davon seien¹.

Das gereinigte Thiazin wird einer Polysulfidschmelze unterzogen, indem man elementaren Schwefel mit Schwefelnatrium schmilzt, das Gemisch in Cyclohexanol löst und nach Zugabe des gepulverten Thiazins das Ganze 48 bis 72 Stunden bei 150–160° Ölbadtemperatur hält.

Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der Weise, daß man das Cyclohexanol mit Wasserdampf abtreibt, den Farbstoff mit Luft oxydiert und ihn einer sorgfältigen Reinigung unterwirft².

Die Analysenresultate waren recht befriedigend, indem für den Schwefelfarbstoff der Formel IV folgende Werte erhalten wurden:

$$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_6 = 896,65.$$

$$\text{Ber.: S} = 21,46 \%.$$

$$\text{Gef.: S} = 21,10 \%.$$

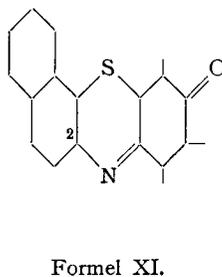
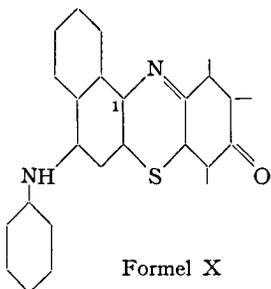
3. Schlußbetrachtung.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchung konnte anhand der Synthese des genannten Farbstoffes nach der Herzschens Methode die Konstitutionsaufklärung des Pyrogengrüns von Keller bestätigt werden.

¹ Keller, loc. cit., S. 66.

² Siehe experimentellen Teil.

Es wurde weiter bewiesen, daß Naphthothiazine beim Schmelzen mit Polysulfiden grüne Schwefelfarbstoffe ergeben, und zwar werden wie erwähnt rein grüne Nuancen aus Thiazinen vom Typus der Formel X, blaugrüne Töne aus Thiazinen vom Typus der Formel XI erhalten.



Es wurde auch ein modifiziertes Verfahren ausgearbeitet, um Arylenthiathioniumchloride direkt mit Chlorchinonen zu Thiazinen zu kondensieren.

Experimenteller Teil.

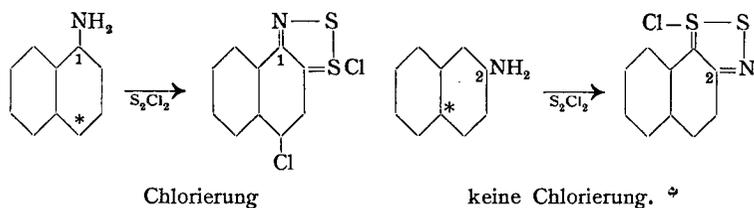
Vorbemerkung.

Die erste Stufe der Herzschen Thiazinsynthese besteht in der Darstellung der Arylenthiazthioniumchloride durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf aromatische Amine.

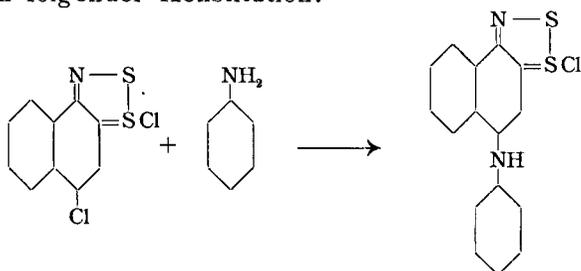
Nach dem Hauptpatent DRP. 360690 werden nicht die freien Amine verwendet, sondern ihre trockenen mineral-sauren Salze, am besten die Chlorhydrate. Im DRP. 367344 ist ein Verfahren beschrieben, wobei die freien Basen an Stelle ihrer Salze mit überschüssigem Schwefelchlorür unter Zusatz von wasserfreien, gegen Schwefelchlorür indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erwärmt werden.

Nach letztgenanntem Verfahren haben wir die Thiazthioniumchloride (aus α - bzw. β -Naphthylamin) hergestellt, da diese Methode rascher und einfacher diese Produkte herzustellen erlaubt. Es genügt, das frisch destillierte Naphthylamin in trockenem Benzol zu lösen, zu dem überschüssigen Schwefelchlorür zuzugeben und die Reaktion tritt schon in Gang. Die an sich einfache Verarbeitung des Chlorhydrates (erhalten durch Lösen von Naphthylamin in Salzsäure) benötigt längere Zeit für die Trocknung, da bei der Kondensation mit Schwefelchlorür jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muß. Die Wirkung des Schwefelchlorürs auf aromatische Amine beschränkt sich nicht nur auf die Einführung des CIS—S—N-Ringes in den Kern, sondern es tritt, wenn die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist, noch Chlorierung ein. Diese von H. Hauser¹ bewiesene Tatsache wird in folgendem Schema veranschaulicht:

¹ H. Hauser, Dissertation Nr. 520, Zürich, E. T. H. 1928, S. 29—30.

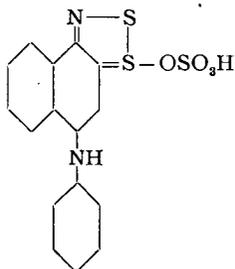


Das p-ständige Chloratom ist sehr reaktionsfähig und reagiert glatt mit aromatischen Aminen zu tief gefärbten Aryliden folgender Konstitution:



die auf tannierte Baumwolle rote bis violette Töne färben. Aus schwach sauer gestelltem Wasser umkristallisiert stellen sie kleine bronzeglänzende Blättchen dar¹.

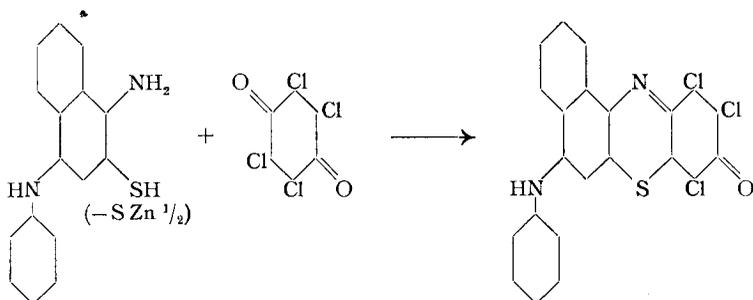
Wird die Kondensation mit Arylaminen in Schwefelsäure vorgenommen, so erhält man das Sulfat folgender Konstitution:



als rotbraune, grün bronzierende Nadeln.

¹ DRP. 487 849; Frdl. XVI, 465.

Die weitere Verarbeitung der Thiazthioniumchloride besteht darin, daß sie mit Alkali zu Aminothiophenolen reduziert werden¹ und diese meist in Form ihrer schwer löslichen Zinksalze (Mercaptide) mit Chinonen zu Thiazinen kondensiert werden².



Es ist dazu zu bemerken, daß die Kondensation der Zinksalze der Aminothiophenole mit den Chinonen glatt verläuft. Dagegen konnten wir in keiner Weise Zinksalze der Aminothiophenole in Reaktion bringen. Diese Tatsache kann vielleicht eine Erklärung in den verschiedenen Löslichkeiten der Zinksalze finden.

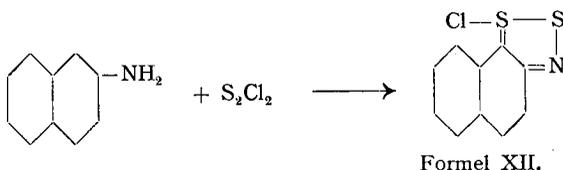
Im DRP. 445 270³ ist ein einziges Beispiel (Nr. 5) erwähnt, wo die Kondensation zwischen einem Naphthalinderivat und einem Chinon erfolgt, und zwar in konzentrierter Schwefelsäure. Wir haben dagegen versucht über die Natriummercaptide zum Thiazin zu gelangen. Schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, erfolgt die Kondensation zu den meist blau bis grün gefärbten Thiazinkörpern. Der einzige Nachteil besteht darin, daß es schwer ist die Natriummercaptide rein zu isolieren, da sie in Wasser leicht löslich sind und an der Luft rasch zu Disulfiden oxydiert werden, daher die Ausbeute geringer ist.

¹ DRP. 367 346; Frdl. XIV, 918.

² DRP. 491 224; Frdl. XVI, 470.

³ Frdl. XV, 611.

Darstellung des 2,1-Naphthylenthiazthioniumchlorides (Formel XII).

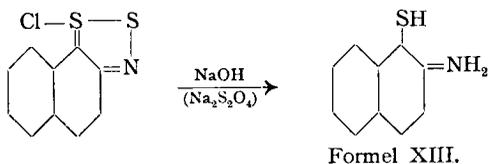


Frisch destilliertes β -Naphthylamin, in trockenem Benzol gelöst, wird langsam in die siebenfache Menge Schwefelchlorür (S_2Cl_2), welches mit einem halben Teil trockenem Benzol verdünnt ist, unter Rühren langsam einfließen gelassen. Unter starker Salzsäureentwicklung bildet sich ein oranger Niederschlag, wobei die Temperatur allmählich auf $40-50^\circ$ steigt. Man rührt einige Zeit bei dieser Temperatur, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und erwärmt dann das Gemisch allmählich auf $60-65^\circ$. Nach ca. 3 Stunden hat die Salzsäureentwicklung aufgehört und die Reaktion ist beendet. Geht man mit der Temperatur höher als 65° , so wird das Reaktionsgemisch braun und schließlich schwarz und schmierig, wohl infolge weiterer Schwefelung.

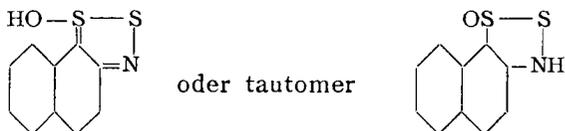
Man läßt abkühlen und verdünnt die Masse mit trockenem Benzol, wobei sich das gebildete Thiazthioniumchlorid ausscheidet. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit trockenem Benzol von anhaftendem Chlorschwefel befreit.

Im Exsikkator getrocknet, stellt das Produkt ein orangefarbenes, kristallinisches Pulver dar. Die Ausbeute ist quantitativ.

Darstellung des 2,1-Aminothionaphthols (Formel XIII).



Die Reduktion des Naphthylthiazthioniumchlorides zum Aminothionaphthol erfolgt durch Einwirkung von Natronlauge, welcher man zweckmäßig ein Reduktionsmittel zugibt, z. B. Natriumhydrosulfit. Es empfiehlt sich aber, zuerst das Reaktionsprodukt des Thiazthioniumchlorides mit Wasser



Formel XIV

(der Formel XIV) herzustellen, welches am besten folgendermaßen erhalten wird:

Man rührt einen Teil 2,1-Naphthylthiazthioniumchlorid mit einem Teil Alkohol zu einem dünnen Brei an und läßt ihn unter Rühren in 5—7 Teilen 30%igem Alkohol langsam einfließen. Das suspendierte Produkt geht dabei allmählich mit dunkeloranger Farbe in Lösung.

Nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, entfärbt sich die Lösung und ein gelblicher kristallinischer Niederschlag scheidet sich aus. Das getrocknete Produkt stellt gelbliche Kriställchen dar. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Will man das Thiazthioniumchlorid direkt mit Wasser reagieren lassen, also ohne Alkoholzusatz, oder verfährt man wie oben, aber zu rasch, so kann es vorkommen, daß das Ganze sich zu einer schwarzen, pechartigen Masse zusammenballt (Polymerisation?), welche für die weitere Verarbeitung völlig unbrauchbar ist. (Sie läßt sich nicht mehr reduzieren und ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich.)

$\frac{1}{10}$ Mol. Umsetzungsprodukt von 2,1-Naphthylthiazthioniumchlorid mit Wasser wird in 100 ccm Wasser und

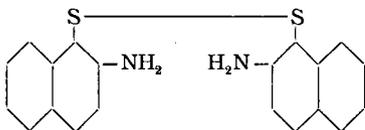
50 ccm Alkohol unter Rühren suspendiert und allmählich in eine kalte Lösung von 30 g Natriumhydroxyd und 30 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser eingetragen.

Diese Mengenverhältnisse nach Bernasconi haben sich als die besten erwiesen und führen am raschesten zum Ziele. (Die Patentangaben, mit Sodalösung und Hydrosulfit zu reduzieren, sind für diese Reaktion ungeeignet.)

Nach ca. 5 Stunden erwärmt man allmählich unter Rühren auf ca. 70° und hält bei dieser Temperatur solange, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Durch weiteren Zusatz von Hydrosulfit sorgt man dafür, daß die Farbe des Reaktionsgemisches gelblich bleibt. Oxydation bewirkt eine Grünfärbung (Disulfidbindung).

Man filtriert noch warm ab und läßt ruhig erkalten. Will man das Zinkmercaptid darstellen, so läßt man die Lösung in eine überschüssige Zinkchloridlösung, die schwach mit Essigsäure angesäuert ist, einfließen, wobei sich das Zinksalz als voluminöser, rein weißer Niederschlag abscheidet, welcher nach den Angaben des DRP. 367 346¹ gereinigt wird.

Zur Darstellung des Natriummercaptides fällt man dasselbe aus der Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung als weiße Schuppen, die in feuchtem Zustande sich an der Luft zum Disulfid folgender Formel oxydieren:

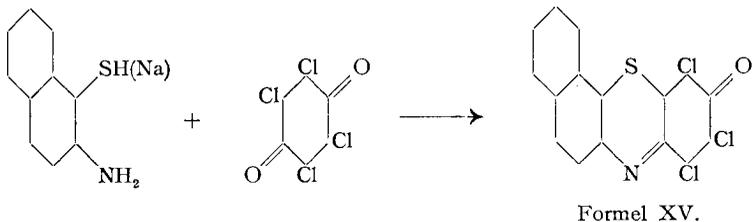


Dasselbe kann auch durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung in Form eines grünen Pulvers erhalten werden.

¹ Frdl. XIV, 918.

Die Ausbeute an reinem Natriummercaptid beträgt 60% der Theorie.

Kondensation des 2,1-Aminothiophenols mit Chloranil zum Trichlorthiazin der Formel XV¹.

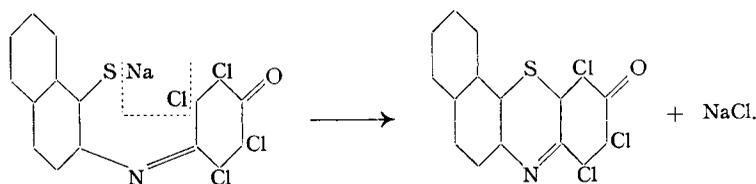
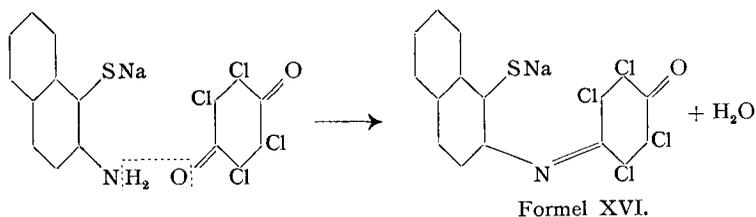


Die oben skizzierte Kondensation kann in verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen, am besten aber in Alkohol, Eisessig oder Wasser.

Zu diesem Zwecke erwärmt man in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben unter Rühren $\frac{1}{10}$ Mol. Natriummercaptid und $\frac{1}{10}$ Mol. fein gemahlene Chloranil in 150 ccm 70%igem Alkohol. Man hält solange im Sieden, bis sich eine Probe des ausgeschiedenen Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst. Ist die Reaktion nämlich noch nicht beendet, so löst sich das Reaktionsprodukt mit roter Farbe in Schwefelsäure auf.

Es ist anzunehmen, daß die obengenannte Reaktion in zwei Stufen verläuft, nämlich daß zuerst die Wasserabspaltung (aus der Aminogruppe des Aminothiophenols und dem O-Atom des Chloranils) erfolgt und nachher der Austritt der Salzsäure (bzw. NaCl) im Sinne des folgenden Schemas:

¹ DRP. 445270; Frdl. XV, 611.



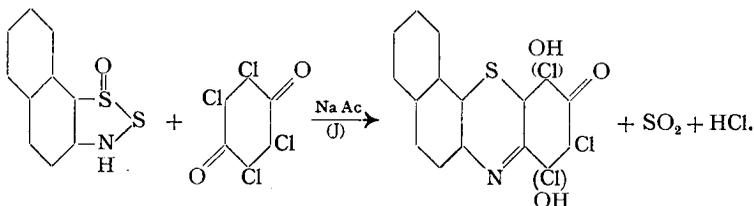
Versucht man in der Tat die Kondensation in konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen, so erhält man immer nur rot gefärbte Produkte, die wahrscheinlich der Formel XVI entsprechen, wobei anzunehmen ist, daß infolge der starken Wirkung der Schwefelsäure die Mercaptangruppe verändert wurde. Diese letztgenannten Produkte sind in Alkohol leichter löslich als das entsprechende Trichlorthiazin und können aus diesem durch Extraktion getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wird aus dem blauschwarzen Produkt mit Äther eventuell vorhandenes Chloranil entfernt.

Das Trichlorbenzonaphthothiazin ist in Alkohol und Nitrobenzol nur in der Hitze etwas löslich, erheblich aber in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, aus welcher Lösung es durch Verdünnen mit Wasser flockig in reinem Zustande gefällt werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 30% der Theorie (auf Natriummercaptopid berechnet).

Versucht man oben geschilderte Kondensation mit dem Zinkmercaptopid statt des Natriumsalzes durchzuführen, so kommt man zu keinem brauchbaren Resultat (siehe früher).

Durch viel bessere Ausbeute und einfachere Arbeitsweise dagegen zeichnet sich das von uns ausgearbeitete Verfahren zur direkten Kondensation der Naphthylthiazthioniumsalze mit Chlorchinonen aus.

Direkte Kondensation des 2,1-Naphthylthiazthioniumchlorides mit Chlorchinonen.



Wird das Umsetzungsprodukt von 2,1-Naphthylthiazthioniumchlorid mit Wasser in einer wässrigen Lösung von Natriumacetat mit Chloranil einige Zeit zusammen gerührt, so erfolgt, rascher in der Wärme, überraschenderweise die oben skizzierte Kondensation zum Trichlorthiazin, und zwar in ca. 70% iger Ausbeute.

Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß im schwach alkalischen Milieu der Acetatlösung zuerst die Spaltung des Thiazthioniumringes und hernach die Kondensation mit dem Chlorchinon erfolgt. Die dabei freiwerdende Salzsäure, die sonst die Reaktion beeinflussen würde, wird gleichzeitig durch das Natriumacetat neutralisiert, und die dabei entstandene Essigsäure erleichtert als Lösungsmittel die Reaktion.

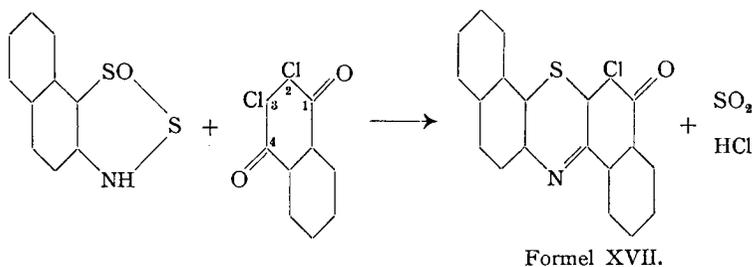
Es wurde weiter beobachtet, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen kann durch Zugabe von etwas Jod, welches wahrscheinlich die Reaktionsfähigkeit des Chloranils erhöht, wohl aber keinen Einfluß auf die Ausbeute hat.

$\frac{1}{6}$ Mol des Umsetzungsproduktes von 2,1-Naphthylthiazthioniumchlorid mit Wasser (Formel XIV) wird mit der theoretischen Menge Chloranil und ca. 350 ccm Wasser in

einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben eine Stunde lang gerührt, bis eine innige Mischung erfolgt ist. Die Masse bleibt klar. Nun gibt man 50 g festes Natriumacetat hinzu und eine Spur Jod und erhitzt, immer unter Rühren, langsam auf ungefähr 110° . Die Reaktion tritt sofort ein und die Masse färbt sich blauschwarz. Es wird noch einige Stunden bei $100-110^{\circ}$ belassen, dann filtriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Mit Äther werden die letzten Spuren Chloranil extrahiert. Das Produkt, das ein grünschwarzes Pulver darstellt, kann durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure (rein blaue Farbe) und Fällung mit Wasser gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt rund 70% der Theorie. Das Thiazin färbt aus Schwefelnatriumküpe Baumwolle schön grün an.

Die Schwefelung dieses Thiazins erfolgte genau gleich der oben¹ besprochenen und lieferte einen Schwefelfarbstoff der Baumwolle schön blaugrün anfärbt.

Die analoge Kondensation wurde auch mit dem 2,3-Dichlor-1,4-Naphthochinon² ausgeführt und ergab eine Ausbeute von 87% der Theorie. Das Produkt (Formel XVII) stellt ein rotes Pulver dar, mit blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.



¹ Siehe Seite 14.

² Das 2,3-Dichlor-1,4-Naphthochinon wurde aus 1,4-Naphthochinon durch Chlorierung in Eisessiglösung und Jod als Katalyt hergestellt. Smp. 116° .

Das Dinaphthothiazin wurde analysiert und folgende Resultate erhalten:

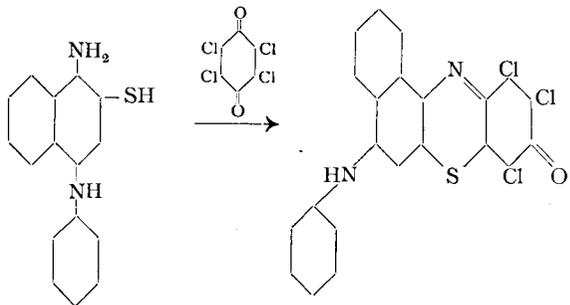
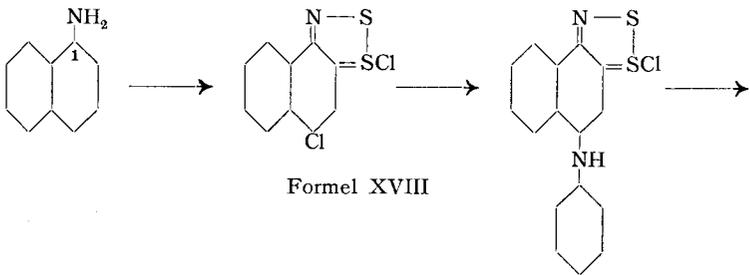
3,718 mg Substanz gaben 9,43 mg CO_2 und 1,00 mg H_2O .

3,605 mg Substanz gaben 0,133 ccm N_2 (724 mm, 24°).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ONSCl}$. Ber.: C 69,04 H 2,90 N 4,03 %.

Gef.: C 69,17 H 3,01 N 4,04 %.

Darstellung von Trichlorphenylaminonaphtho-
benzothiazin.



Die Bildung des 4-Chlor-1,2-Naphthylenthiazthioniumchlorides erfolgt wie die vorher beschriebene des 2,1-Naphthylenthiazthioniumchlorides durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf in Benzol gelöstes α -Naphthylamin, wobei zu bemerken ist, daß, da hier die p-Stellung zur Aminogruppe

frei ist, eine Chlorierung eintritt. Der Körper stellt ein rotes Pulver dar, welches an der Luft raucht, indem es durch Hydrolyse Salzsäure abspaltet und stark zum Niesen reizt. Das p-ständige Chloratom erteilt dem Körper eine große Reaktionsfähigkeit. Wird er nämlich in Reaktion mit Arylaminen gebracht, so erfolgt unter Salzsäureentwicklung eine rasche Kondensation zum 4-Phenylamino-derivat der Formel XIX.

Es empfiehlt sich ein Mittel zu verwenden, um die frei werdende Salzsäure zu binden. Das kann man erreichen durch Zugabe von Natriumacetat oder durch einen Überschuß an Arylamin. Es wird wie folgt verfahren¹:

$\frac{1}{10}$ Mol fein pulverisiertes 4-Chlor-1, 2-Naphthylthiazthioniumchlorid (Formel XVIII) werden in eine Mischung von $\frac{2}{10}$ Mol Anilin in 50 g Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung sofort tief rotviolett. Es wird ca. 4 Stunden gerührt, wobei sich ein kristallinischer Niederschlag ausscheidet. Alsdann gießt man in Salzwasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit salzsaurem Wasser frei von Anilinchlorhydrat und kristallisiert ihn aus salzsäure- und essigsäurehaltigem Wasser in Form von violetten, grün bronzierenden Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 88 % der Theorie.

Das 4-Phenylamino-1, 2-Naphthylthiazthioniumchlorid färbt direkt tannierte Baumwolle lebhaft weinrosa an.

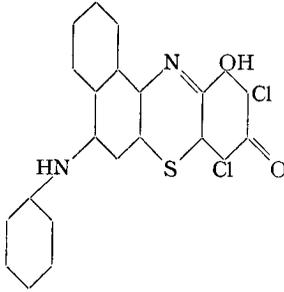
Die Reduktion zum Aminothiophenol erfolgt ganz analog der oben beschriebenen, mittels Natronlauge und Hydrosulfit. Das Natriumcaptid² wird in Alkohol oder Eisessig mit Chloranil kondensiert. Das gereinigte Benzophenylaminonaphthothiazin stellt ein dunkelblaues rot bronzierendes Pulver dar, welches wenig in Alkohol und Nitrobenzol löslich

¹ DRP. 487849; Frdl. XVI, 485.

² Das Zinksalz reagiert nicht mit Chloranil.

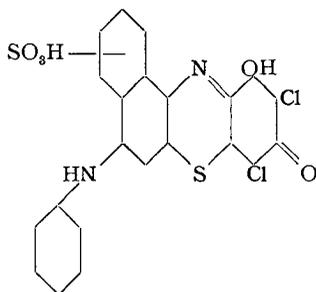
ist, beträchtlich aber mit blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Es färbt Baumwolle aus Hydrosulfitküpe schön blau an, aus Schwefelnatriumküpe schwach ultramarinblau.

Die Reinigung des Thiazins bereitet einige Schwierigkeiten, da, wie die Analyse gezeigt hat, leicht ein Chloratom beim Waschen abgespalten wird, anderseits der Körper in heißem Alkohol etwas löslich ist, und so die Trennung von eventuell vorhandenem Choranil und nicht fertig kondensierten Produkten nur unvollständig erfolgen kann. Nimmt man folgende Formel eines Oxydichlorthiazins an,



so ergibt sich für die Bruttoformel $C_{20}H_{12}O_2N_2SCl$ ein Chlorgehalt von 17,08 %. Die Analyse ergab 16,43 % bei einer mit Wasser gereinigten Probe und 19,81 bzw. 19,45 % bei einer nur mit absolutem Alkohol behandelten. Das Produkt stellt deshalb offenbar ein Gemisch von Oxydichlor- und Trichlor-thiazin dar. Ein Beweis des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe liefert die Sulfuration, die durch zirka einstündige Einwirkung von Monohydrat bei ca. 80° erreicht wird.

Das sulfurierte Thiazin von wahrscheinlich folgender Konstitution färbt als saurer Farbstoff auf Seide ein lebhaftes grün an, welches mit Alkali sofort violett wird.



Diese Tatsache beweist gleichzeitig die Verschiebung der Nuance von blau nach grün beim Übergang von Dibenzothiazin zu Naphthobenzothiazin, und bestätigt somit die Arbeiten von Keller. Durch Schwefelung des Produktes wurde ein Schwefelfarbstoff erhalten, welcher aus Hydrosulfitküpe auf Baumwolle gefärbt eine grüne Nuance zeigte, die sich von Färbungen des ohne Kupfer hergestellten Pyrogengrüns kaum unterscheiden ließ¹. Die Schwefelung erfolgte nur unter energischer und längerer Einwirkung von Polysulfiden (Na_2S_6), wahrscheinlich infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Dichlorthiazins.

15,6 g wasserfreies Schwefelnatrium und 25,6 g Schwefel werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zusammengeschmolzen (Na_2S_5), dann 50 ccm Cyclohexanol² und in die Lösung 2 g Dichlorthiazin zugegeben. Bei einer Ölbadtemperatur von ca. 150° wurde 48 Stunden erhitzt, dann die Schmelze mit heißem Wasser digeriert und das Cyclohexanol mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Einblasen von Luft wurde der Farbstoff gefällt und einer sorgfältigen Reinigung unterworfen.

Der rohe Farbstoff wird nach und nach mit folgenden Reagentien behandelt³:

¹ Siehe Keller, loc. cit., S. 51.

² DRP. 502071; Fndl. XVII.

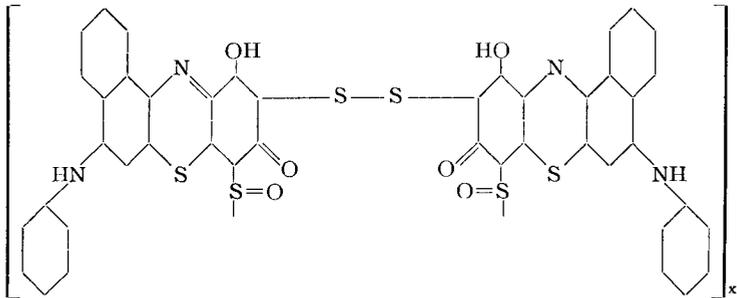
³ Siehe Bernasconi, loc. cit.

- 6 Tage in 10%igem Ammoniak kalt gerührt,
- 2 Tage in 10%iger Salzsäure kalt gerührt,
- 1 Tag in Alkohol ausgekocht,
- 6 Tage mit absolutem Alkohol extrahiert,
- 4 Tage mit absolutem Äther extrahiert,
- 6 Tage mit absolutem Alkohol extrahiert.

Es zeigte sich bei der Analyse, daß durch diese Reinigung, wenn auch der Rückstand auf ein Minimum reduziert, doch der beigemengte Schwefel nur zum Teil entfernt wurde. Es wurde daher erfolgreich eine Reinigung durch Lösen in konzentrierter reiner Schwefelsäure durchgeführt.

Der feinst gemahlene Farbstoff löst sich darin nur sehr schwer und wird aus der Lösung durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser unter Kühlung, um Sulfuration zu vermeiden, gefällt.

Die Analyse ergab bei der Formel $C_{44}H_{24}O_6N_4S_6$ einen Schwefelgehalt von 21,10% (theoretisch 21,46%). Es wird somit die von Keller vorgeschlagene Formel



durch unsere synthetischen Versuche völlig bestätigt.

4,342 mg Substanz gaben 6,669 mg $BaSO_4$.

S ber.: 21,46%;

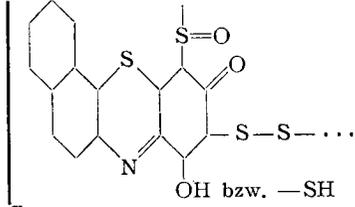
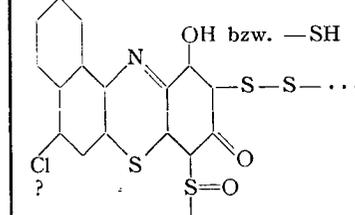
gef.: 21,10%.

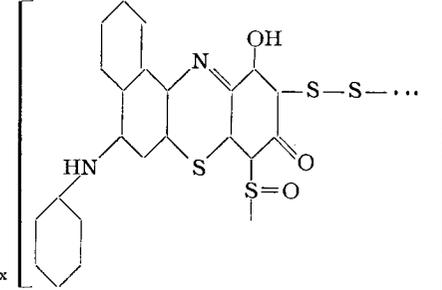
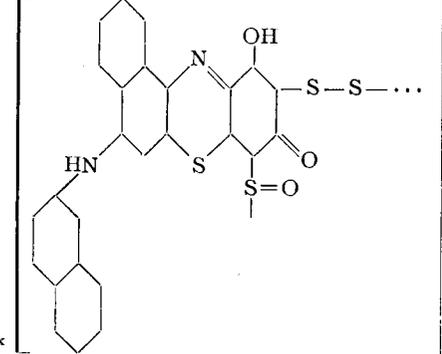
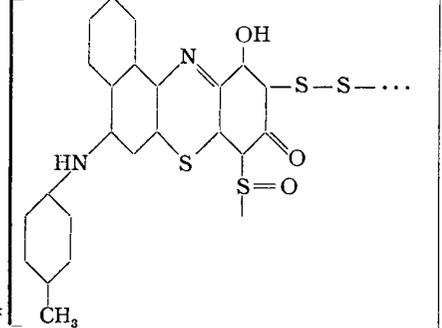
Die Analyse des von Keller unabhängig von unseren Arbeiten synthetisierten Farbstoffes ergab einen Schwefelgehalt von 21,07 %.

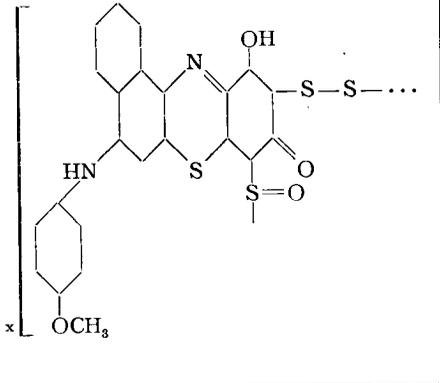
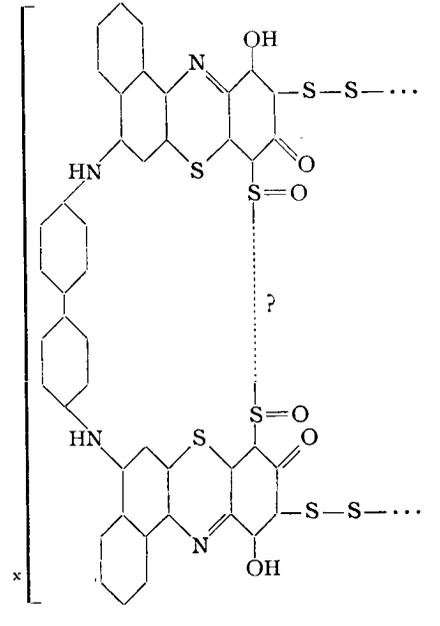
Neben den besprochenen Schwefelfarbstoffsynthesen wurde eine Reihe derselben dargestellt, ausgehend vom 4-Chlor-1,2-Naphthylthiazthioniumchlorid durch Kondensation desselben mit verschiedenen Arylaminen. Die daraus hergestellten Thiazine zeigten schöne grüne Nuancen, ausgenommen dasjenige Thiazin, bei welchem die Arylamino-Gruppe aus Benzidin bestand, welches einen braunen Schwefelfarbstoff bildete.

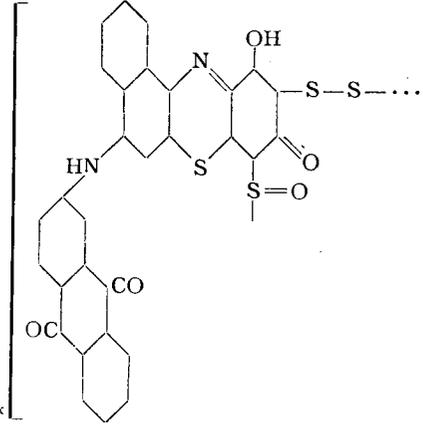
Die Thiazthioniumchloride färbten alle tannierte Baumwolle in roten bis violetten Tönen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die synthetisierten Produkte, welche alle nach den bisher besprochenen Bildungsweisen hergestellt wurden.

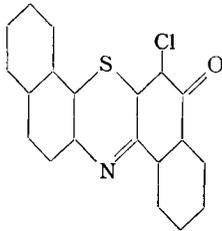
Formel	Auf Baumwolle aus Hydro-sulfitküpe gefärbte Nuance
	blaugrün
	graugrün

Formel	Auf Baumwolle aus Hydro- sulfitküpe gefärbte Nuance
	grün
	dunkelgrün
	grauoliv

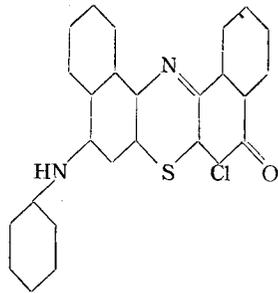
Formel	Auf Baumwolle aus Hydro-sulfitküpe gefärbte Nuance
	oliv
	braun

Formel	Auf Baumwolle aus Hydro- sulfid gefärbte Nuance
	<p style="text-align: center;">graugrün.</p>

NB. Die aus 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon hergestellten Thiazine ergaben infolge des Vorhandenseins eines einzigen Chloratoms niedriger geschwefelte Produkte. Die daraus erhaltenen Farbstoffe zeigten gegenüber den Thiazinen Verschiebung der Nuance von rot nach braunrot beim Dinaphthothiazin (Formel XX) und von blau nach grünlichblau beim Phenylaminodinaphthothiazin (Formel XXI):



Formel XX



Formel XXI.

Zusammenfassung.

Anhand der von R. Herz vorgeschlagenen Thiazinsynthese wurde das Phenylaminonaphthobenzothiazin, welches der chromophore Grundkörper des unsulfurierten Pyrogengrüns ist, in Einklang mit den von Keller ausgeführten Untersuchungen erhalten.

Aus verschiedenen Versuchen zur Darstellung analog gebauter Körper scheint hervorzugehen, daß die Vergrößerung des Moleküls mit Auxochromen, wie $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ usw. im Phenylaminokern, keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Nuance ausübt; es scheint im Gegenteil, daß einfach gebaute Thiazine Schwefelfarbstoffe von reiner Nuance geben.

Es wurde weiter das Naphthobenzothiazin als Ursache der Verschiebung der Nuance von blau nach grün beim Übergang des Dibenzo- zum Naphthobenzothiazin erkannt.

Curriculum vitae.

Am 4. März 1910 in Mailand (Italien) geboren, besuchte ich dort die Primarschule, das Gymnasium und anschließend drei Jahre Realschule. Hierauf kam ich 1927 nach Zürich und bestand nach einem Jahre Vorbereitung im Herbst 1928 die Aufnahmeprüfung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Im Oktober 1928 begann ich das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und erlangte im Frühjahr 1932 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Im Juni 1932 begann ich, unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. E. Fierz-David, die vorliegende Arbeit, welche ich neben meiner Tätigkeit als Praktikumsassistent im Juni 1933 zu Ende führte.

Zürich, Juni 1933.

Franco Vannotti.