

Gärungsversuchen kaum als Argument dafür betrachtet werden, daß dieser Körper ein Zwischenprodukt ist. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Milchsäure ein Nebenprodukt der Gärung sei.

Schließlich ist es wahrscheinlich, daß, wenn ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung von Glucose überhaupt existiert, es den folgenden drei Bedingungen genügen wird: 1. Es wird mindestens ebenso schnell, und vielleicht viel schneller als Glucose vergären. 2. es wird schnell verschwinden, wenn es in eine gärende Lösung gebracht wird, und 3. es wird sich nur mit Schwierigkeit aus einer solchen Lösung isolieren lassen.

Burton-on-Trent.

14 H. Wichelhaus: Über Schwefelfarbstoffe.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 10. Dezember 1906; eingeg. am 8. Januar 1907.)

Die erste Mitteilung über Schwefelfarbstoffe, die von Croissant und Bretonnière aus dem Jahre 1874, klingt so allgemein, daß sie an die Gelb- und Braunfärbung, welche Schwefelalkalien beim Schmelzen mit Silicaten hervorbringen, erinnert.

Die Verfasser teilen mit, daß man gelbe und braune Farbstoffe mit Hilfe von Schwefelalkalien erhalten könne, und zwar durch Verschmelzen von Schwefelnatrium mit mancherlei pflanzlichen Stoffen, wie Kleie, Sägemehl und Stroh, aber auch aus tierischen Stoffen verschiedener Art.

An die zuerst unter dem Namen »cachou de Laval« bekannte gewordenen Farbstoffe haben sich dann solche in verschiedenen Farbtönen angeschlossen. Jetzt geht man meistens bei ihrer Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen aus; daher knüpfen die Versuche der Erklärung des Bildungsvorganges meist an diese an. So faßt Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« alles unter der Bezeichnung »Thiazol- und Schwefelfarbstoffe« zusammen. Auch Friedländer¹⁾ geht auf die stickstoffhaltigen Farbstoffe mehr ein, als auf die stickstofffreien; er sagt: das Verständnis des ganzen Vorganges wird dadurch erschwert, daß mehrere Prozesse nacheinander oder nebeneinander verlaufen, derjenige der Farbstoffbildung und derjenige der Schwefelung.

Letzterer Äußerung kann man weiter hinzufügen: Die Sache wird auch dadurch noch verwickelt, daß man meistens mit Schwefelalkalien,

¹⁾ Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation 1902—1904, S. 480 ff.

statt mit Schwefel arbeitet, weil dadurch noch etwas, nämlich die alkalische Wirkung, hinzukommt.

Vereinfachung der Bedingungen scheint mir daher geeignet, mehr Einblick in die Sache zu gewähren.

Erstens kann man von stickstoffhaltigen Verbindungen absehen; denn die meisten phenolartigen Verbindungen, welche bereits den Charakter der Farbstoffe haben, bilden ohne Schwierigkeit Schwefelfarbstoffe.

Zweitens kann man mit Schwefel allein arbeiten, obwohl in der Praxis die Benutzung von Schwefelalkalien häufig vorzuziehen ist.

Endlich empfiehlt es sich, die oxydierende Wirkung der Luft auszuschließen, also in sauerstofffreier Atmosphäre zu arbeiten und die entweichenden Gase genau zu kontrollieren.

In dieser Weise sind die folgenden Versuche angestellt. Es ergab sich, daß viele natürliche Farbstoffe geeignet sind, unter diesen Bedingungen in Schwefelfarbstoffe überzugehen, also Brasilin, Hämatoxylin, Maclurin, Euxanthon usw. Sie entwickeln in der Schwefelschmelze Schwefelwasserstoff und sind nachher in den meisten Lösungsmitteln unlöslich.

Die Aufnahme erfolgt in Schwefelnatrium, die Färbung aus dieser Lösung mit dem Erfolge sehr echter Farbentöne, die von braun bis schwarz gehen.

Die Art des Arbeitens wird durch folgendes Beispiel erläutert.

3 Teile Maclurin wurden mit 6 Teilen Schwefel unter häufigem Umrühren auf 250—300° erhitzt. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ging während 6—8 Stunden stetig fort. Zuerst schien auch Schwefeldioxyd aufzutreten; dies hat sich aber nicht bestätigt.

Das Produkt wurde in Natronlauge gelöst und mit Säure gefällt. Dann wurde auf 120° erhitzt, um den amorphen Schwefel in löslichen überzuführen, und die schon zu Anfang vorgenommene Entfernung des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff wiederholt.

Was die Zusammensetzung betrifft, so war immer zu konstatieren, daß der Sauerstoff abgenommen hatte und Schwefel eingetreten war, ungefähr in dem Verhältnis eines Atoms oder auch mehrerer, am meisten bei Maclurin.

Ich ging dann auf künstliche Farbstoffe über und fand dieselbe Möglichkeit bei den Farbstoffen, welche phenolartigen Charakter haben, also Gallacetophenon, Aurin und Fluorescein. Unter diesen gewann das Fluorescein an Interesse, weil der erhaltene Schwefelfarbstoff rötlichen Ton zeigte und praktisch verwendbar schien.

Ich habe daher mit Hrn. Dr. Vieweg zusammen die Bedingungen der Darstellung genauer ausgearbeitet.

Außerdem ist das Thiofluorescein in Schwefelkohlenstoff löslich, während der Schwefelfarbstoff durch dieses Mittel von überschüssigem Schwefel befreit wird.

Was die Zusammensetzung betrifft, so geben alle Analysen des Schwefelfarbstoffes mehr Schwefel als 17 %, d. h. den Gehalt des Thiofluoresceins, nämlich 27 und mehr Prozent.

Ich will aber daraus noch keine bestimmten Schlüsse ziehen, weil die Analysen ihre Schwierigkeiten haben. Wenn man stark eingreifende Mittel anwendet, um die letzten Spuren beigemengten Schwefels zu entfernen, wird leicht etwas Fluorescein regeneriert. Man muß sich also auf gelindere Mittel beschränken und die Analysen wiederholen, bis das Ergebnis gleichbleibt.

Zur Feststellung der Zusammensetzung und der chemischen Natur sollen auch die chlorhaltigen Produkte in Parallele gestellt werden.

Zunächst scheint mir der Bildungsvorgang der Farbstoffe, welche Croissant und Bretonnière zuerst darstellten, hierdurch klarer geworden zu sein, insofern diese Chemiker Rohstoffe, die im wesentlichen aus Cellulose bestehen, anwendeten, also Sägemehl, Stroh usw.

Denn ein anderer, wesentlich aus Cellulose bestehender Rohstoff, das Holz, liefert bei der trocknen Destillation phenolartige Verbindungen, welche bei der Oxydation Farbstoffe, wie Cörulignon, entstehen lassen.

Diese können ebenso, wie die hier besprochenen phenolartigen Farbstoffe in der Schwefelschmelze verändert werden, d. h. Schwefelfarbstoffe liefern.

Von reiner Cellulose ausgehend, findet man folgende Abschnitte des Weges, der zu den Farbstoffen führt: Cross und Bevan¹⁾ stellten fest, daß Cellulose bei Zersetzung durch Hitze Phenole liefert. Ich zeigte, daß Phenol bei der Oxydation Phenochinon²⁾ bildet. Das letztere ist ein gefärbter, drei Benzolreste enthaltender Körper, der geeignet erscheint, durch Erhitzen mit Schwefel in einen Schwefelfarbstoff überzugehen.

¹⁾ Cellulose, an outline usw. 1903, S. 68.

²⁾ Diese Berichte 5, 248 [1872].