

Pulver. Leicht löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Soda.

0.1957 g Sbst.: 0.5607 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 78.66, H 3.85.

Gef. » 78.14, » 4.08.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 462. H. Wichelhaus: Über Schwefelfarbstoffe.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung »Trockne Destillation von Cellulose«<sup>1)</sup> veranlaßt mich, schon jetzt auf einige Fragen zurückzukommen, deren Erledigung im ganzen noch mehr Material erfordern wird.

In meiner ersten Mitteilung über Schwefelfarbstoffe<sup>2)</sup>, bei Aufstellung der Hypothese, daß die einfachsten Farbstoffe dieser Art aus Cellulose entstanden sind, habe ich darauf Bezug genommen, daß Cross und Bevan durch Destillation von Cellulose »Phenole« erhielten (Cellulose, S. 68). Im Verfolg dieser Sache war zuerst die Bezeichnung »Phenole« aufzuklären, da ja durch Destillation von Holz viele phenolartige Körper entstehen (Mierzinski, Essigsäure. S. 62) und Kresol ein ständiger Begleiter des einfachsten Phenols ist, wenn dieses durch Fäulnis entsteht (Roscoe-Schorlemmer VII, S. 51). Ich habe daher die Firma C. A. F. Kahlbaum veranlaßt, Destillation reiner Baumwolle mit einer Menge von 20 kg auszuführen und selbst möglichst große Versuche vornehmen lassen.

Die so erhaltenen Destillate bestanden aus viel wäßriger Flüssigkeit und wenig öligter Masse; die 20 kg hatten 5.7 l der ersteren und etwa 1 l der schwereren Masse geliefert. Nach und nach wurde alles der folgenden Behandlung unterworfen.

Durch Schütteln mit Natronlauge wurden die Phenole gebunden und die nicht gebundenen Stoffe durch Äther möglichst entfernt. Dann wurden die Alkaliverbindungen durch Kohlensäure unter Druck zerlegt und wieder mit Äther ausgezogen. Die nach Entfernung des Äthers nun bleibenden Massen rochen deutlich nach Phenol; sie wurden mit Wasserdampf destilliert.

<sup>1)</sup> Erdmann und Schäfer, diese Berichte **43**, 2393 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 126 [1907].

Alle so erhaltenen Destillate gaben, mit Brom bis zur rotgelben Färbung versetzt, hellgelbe, krystallinische Ausscheidungen, welche nach Reinigung Schmelzpunkte zwischen  $110^{\circ}$  und  $113^{\circ}$  zeigten. Die Analyse ergab 78.04% Br, während sich für  $C_6H_3Br_4O$  78.0% berechnen. Da nun  $C_7H_4Br_4O$  nur 75.4% Br enthält, war schon dadurch die Vermutung nahe gelegt, daß nur Phenol und kein Kresol oder andere Phenole entstanden seien.

Der Beweis dafür wurde mit Hilfe der Benzoylverbindung erbracht. Diese schied sich aus den Cellulose-Destillaten, welche zunächst wieder in angegebener Weise von nicht phenolartigen Stoffen befreit waren, nach Behandlung mit Benzoylchlorid und Natron in Form von weißen Krystallen ab, welche den Schmp.  $72^{\circ}$  zeigten und nicht so veränderlich sind wie die Bromverbindung. Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{13}H_{10}O_2$ .	Ber. C 78.8, H 5.0.
$C_{14}H_{12}O_2$ .	» » 79.24, » 5.6.
	Gef. » 78.68, » 5.11.

Diese Verbindung wurde mit Benzoaten, welche nach gleichem Verfahren aus Phenol und aus *p*-Kresol hergestellt waren, vermischt, um dann auf die Schmelzpunkte bzw. deren Veränderungen geprüft zu werden. Die Prüfung ergab folgendes Bild.

	Schmp.	Schmelzpunkt der Gemenge
a) Benzoat aus öligor Schicht . . . . .	72°	a + b = 72° a + c = 72.5°
b) Benzoat aus wäßriger Schicht . . . . .	72°	—
c) Benzoessäure-phenylester . . . . .	72.5°	c + d = 54°
d) Benzoessäure-tolyester . . . . .	73°	d + a = 54° d + b = 54°

Danach kann man wohl mit Bestimmtheit erklären, daß reine Cellulose bei trockner Destillation nur ein einziges Phenol liefert, nämlich  $C_6H_6O$ .

Ich habe nun weiter die Ansicht ausgesprochen, daß aus Phenol ein Schwefelfarbstoff entstehen könne, und so der Zusammenhang der einfachsten Farbstoffe dieser Art mit Cellulose herzustellen sei.

Bei Prüfung dieser Ansicht wurde als Übergangsglied Pheno-  
chinon ins Auge gefaßt, weil dieses durch Oxydation von Phenol entsteht. Es ist ein intensiv roter, aber nicht färbender Körper, dessen

Molekulargröße ich bei der ersten Beobachtung<sup>1)</sup> durch die Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  bezeichnete.

Da neuerdings K. H. Meyer<sup>2)</sup> gefunden hat, daß gechlortes Phenol sich im Verhältnis 1 : 1 mit Chinon verbindet, war ein Beweis für das Verhältnis 2 : 1 bei chlorfreien Produkten erwünscht. Dieser ist durch Analyse nicht immer zu liefern, weil die Unterschiede oft zu gering ausfallen. Ich habe daher Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel gemacht und bei Kresochinon (aus *p*-Kresol und Chinon) bisher die besten Resultate erhalten. Es wurde gefunden 312 und 315, während sich berechnen für  $C_{70}H_{18}O_4$  322, für  $C_{12}H_{11}O_2$  215.

Auch geschwefelte Phenole scheinen sich meist im Verhältnis 2 : 1 mit Chinon zu verbinden. Wenigstens gab Thiokresochinon<sup>3)</sup>, obwohl es beim Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung zerfiel, bei der Analyse 67.07 % C, 5.71 % H und 17.54 % S, d. h. Zahlen, welche gut für die Verbindung von 1 Chinon mit 2  $C_6H_4(CH_2)SH$  passen, während für die Verbindung mit nur 1 Mol. Thiokresol verlangt werden: 65.7 % C und 14.5 % S.

Danach scheint mir genügender Grund vorhanden, für Phenochinon die Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  festzuhalten.

Versuche mit diesem Körper zeigten bald, daß er ohne Schwierigkeit in Schwefelfarbstoffe überzuführen ist. Man braucht zu diesem Zwecke nur mit Schwefelalkalien unter Zusatz von Schwefel zu kochen und einzudampfen, um nachher den Rückstand zu reinigen, indem man in Wasser löst, mit verdünnter Essigsäure fällt, nochmals in sehr verdünnter Schwefelnatriumlösung aufnimmt und wieder mit Essigsäure fällt. Besser ist es, Phenochinon mit Schwefelalkali und Schwefel unter Druck auf 200—220° zu erhitzen. So wird ein gut färbender Körper erhalten, wenn man in folgender Weise reinigt. Die Rohschmelze wird in Wasser gelöst und der Farbstoff durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck ausgefällt. Dabei bleibt schon viel andere Schwefelverbindung in Lösung. Doch muß man verschiedene Mittel anwenden, um den Rest des Schwefels zu entfernen, also Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Kohlensäure, Auswaschen mit Soda, mit Alkohol und namentlich mit Tetrachloräther. Letzteres wird solange wiederholt, bis die Analysen keine Abnahme des Schwefelgehaltes mehr ergeben.

In dieser Weise wurde der Prozentsatz des Schwefels auf 12 gebracht, bei 75 % C und 5 % H. Der so gereinigte Farbstoff ist ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 248 [1872].    <sup>2)</sup> *ibid.* 42, 1149 [1909].

<sup>3)</sup> Über Thiophenochinon vergl. Posner, Ann d. Chem. 336, 117 [1904].

dunkelbraunes Pulver von schwach saurem Verhalten, welches sich weder in Alkalicarbonat, noch in Ammoniak, noch in Säuren löst. Es löst sich aber in Schwefelalkali und färbt Baumwolle schön dunkelbraun.

Dadurch ist die Annahme bestätigt, daß die einfachsten Schwefelfarbstoffe, wie sie von Croissant und Brétonnière dargestellt wurden, von Cellulose abzuleiten sind.

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob der betretene Weg auch zu schwefelfreien Farbstoffen führt, so daß man annehmen kann, daß die im Holze vorkommenden Farbstoffe nicht auf Nebenbestandteile, sondern auf Cellulose zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke wurden 50 g Phenochinon mit 120 g Natriumacetat und etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage sich selbst überlassen. Die rote Farbe des Phenochinons verschwand bald, und die Masse wurde allmählich ganz dunkel. Sie wurde dann in Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und durch Wasserdampf von freigesetztem Phenol usw. befreit. Der Rückstand wurde in Kali gelöst, durch Zusatz von Eisenchlorid in schwerlösliches Eisensalz verwandelt und durch heiße Salzsäure wieder zerlegt.

Die so erhaltene Farbsäure schmilzt bei 110°, ist leicht in heißem Alkohol, sowie in Alkalien löslich und wird von Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform etwas gelöst.

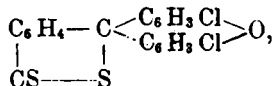
In Soda gelöst, färbt sie Baumwolle braun.

Seitdem habe ich die Versuche wieder aufgenommen, die Konstitution der Schwefelfarbstoffe festzustellen und zwar mit Hilfe von Fluorescein, weil dieses ebenso färbende, wie nicht färbende S-Derivate liefert.

Die ersteren haben, wie alle Schwefelfarbstoffe, infolge der Art der Darstellung keine ganz bestimmte Zusammensetzung. Da man mit Schwefel bzw. Schwefel und Schwefelnatrium auf hohe Temperatur erhitzt, so entstehen mehrere Produkte; außerdem ist der beigemengte Schwefel so schwer zu entfernen, daß die Versuche, analysenreine Präparate zu erhalten, ohne genügenden Erfolg bleiben.

Dagegen haben die auf anderem Wege erhaltenen, nicht färbenden Schwefelderivate des Fluoresceins gute Eigenschaften. Es fragte sich daher, ob man diese durch Kondensation in Schwefelfarbstoffe verwandeln könne.

Dies ist in einem Falle gelungen. Das Dithio-fluoresceinchlorid,



ist ein gut krystallisierender, intensiv roter, aber durchaus nicht färbender Körper.

Aus diesem entstehen durch Kondensation, d. h., wenn man mit Schwefelsäure bei hoher, mit Anhydrid bei mäßiger Temperatur behandelt, Derivate, welche als Schwefelfarbstoffe zu bezeichnen sind.

Sie färben, nach Art dieser Farbstoffe angewendet, d. h. in Schwefelnatrium gelöst, deutlich, während das Dithiofluoresceinchlorid selbst völlig wieder von der Faser verschwindet.

Dadurch ist ein Weg bezeichnet, den ich weiter verfolge, um Schwefelfarbstoffe, deren chemische Natur richtig bestimmt werden kann, zu erhalten: es handelt sich darum, passende Schwefelverbindungen auszusuchen, die als solche nicht färben, aber durch leichte Kondensation in Produkte übergehen, welche nicht allein die Natur der Schwefelfarbstoffe, sondern auch sonst gute Eigenschaften besitzen.

#### 463. P. Pfeiffer und A. Langenberg: Über Maleinsäure- und Acrylsäure-pyridiniumbetain und ihre Salze<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Im Folgenden soll über zwei einfach konstituierte Pyridiniumbetaine und ihre Salze berichtet werden, die durch Einwirkung von Pyridin auf Dibrom-bernsteinsäure entstehen. Sie bieten vielleicht deshalb einiges Interesse, weil nach neueren physiologischen Untersuchungen die Betaine zu den im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen gehören<sup>2)</sup>.

Behandelt man Dibrom-bernsteinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyridin, so bildet sich primär ein pyridinreiches, anomales Salz, dem etwa die Formel  $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ ,  $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  zukommt; es verliert schnell Pyridin und geht dabei in das saure Salz  $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  über.

Erwärmt man aber die beiden Verbindungen mit einander, so entsteht unter starker Kohlendioxid-Entwicklung eine braunschwarze Masse, aus der sich zwei farblose Körper isolieren lassen, ein in

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die im letzten Heft der »Berichte« erschienene Arbeit von O. Lutz »Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure« (S. 2636); ferner O. Lutz, Chem. Zentralbl. 1900, II, 1011 und Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 1579 [1909].

<sup>2)</sup> S. vor allem E. Schulze und G. Trier, diese Berichte 42, 4654 [1909].