

die entstandenen Sulfinsäuren zu identifizieren, wird stark alkalisch gemacht, 4 g Benzylchlorid zugesetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Nun destilliert man den Alkohol ab und vertreibt das  berschussige Benzylchlorid mit Wasserdampf. Beim Erkalten scheidet sich ein Stoff ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Benzylsulfons hat (150<sup>0</sup>). Eine Mischung des erhaltenen Stoffes mit Benzylsulfon anderer Herkunft zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Durch das Benzylsulfon ist die Anwesenheit von Benzyl-sulfinsäure im Verseifungsprodukt nachgewiesen.

Um die erhaltenen Alkohole zu isolieren, behandelt man das Filtrat vom Benzylsulfon nach Schotten-Baumann. Das erhaltene Benzoat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmelzpunkt 114<sup>0</sup> des  $\beta$ -Benzoyloxy- thyl- $\alpha$ -benzyl-sulfons. Eine Mischung des erhaltenen Benzoates von XV mit  $\beta$ -Benzoyloxy- thyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VI) anderer Herkunft zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Destillation des Dioxy-di thyl-disulfids mit wasserentziehenden Mitteln.

Erhitzt man Dioxy-di thyl-disulfid mit wasserentziehenden Mitteln, Chlorzink, Kaliumbisulfat oder sirupöser Phosphorsäure, und steigert man die Temperatur allmählich auf 200<sup>0</sup>, so destilliert eine klebrige Substanz über, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, widerlich riecht und nach dem Umkrystallisieren Schmp. 111<sup>0</sup> zeigt. Aus dem kohligen Rückstand kann durch Wasserdampf-Destillation noch mehr von dieser Substanz erhalten werden. Sie wurde als Di thylen-disulfid (XVI) Schmp. 111<sup>0</sup>) erkannt.

0.0338 g Sbst.: 0.1309 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 53.42. Gef. S 53.14.

Den gleichen Vorgang beobachtet man, wenn man das Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum von 20 mm vornimmt.

Versuche, aus dem kohligen Rückstand Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zu extrahieren, blieben ohne Erfolg.

### 58. A. Binz und C. R ath: Zur Konstitution des Schwefelblaus.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1924.)

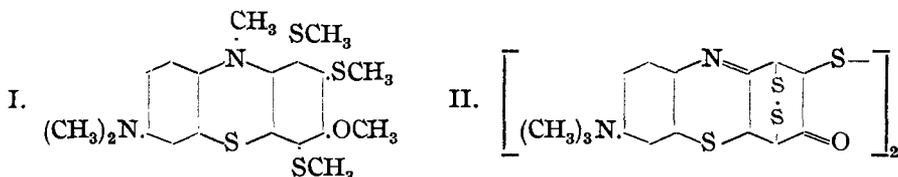
Gnehm und Kaufler haben durch Abbau des Immedialreinblaus ein Tetrabrom-methylenviolett erhalten<sup>1)</sup>. Julius und M nch bauten nach Art von Bernthsens Methylenviolett-Synthse Schwefelfarbstoffe auf<sup>2)</sup>, und durch die Mitteilung, die Bernthsen darüber gemacht hat<sup>3)</sup>, wurde bestätigt, daß hier relativ einfache Thiazin-Derivate vorliegen. Diese Veröffentlichungen gehören zu den wenigen, welche exaktes Material zur Aufklärung der Konstitution der Schwefelfarben beibringen. Aber auch sie bedeuten nur einen Anfang auf diesem schwierigen Gebiet; denn der Gnehm-Kauflersche Abbau läßt die Frage offen, ob in der Schwefelschmelze nicht mehrere Thiazin-Komplexe zusammentreten, und die in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführten Synthesen sind nicht durch Mitteilung von Analysen belegt.

<sup>1)</sup> B. 37, 2617, 3032 [1904].      <sup>2)</sup> D. R. P. 167012 [1905]; Friedl. 8, 752.

<sup>3)</sup> Ch. Z. 32, 956 [1908]; vergl. O. L. ange, Die Schwefelfarben. Leipzig 1925.

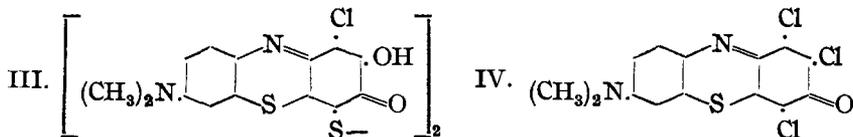
Wir suchten deshalb nach einem Verfahren, um ohne Abbau einen konstitutiven Einblick zu erhalten, und wir haben gleichzeitig die Synthese der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik analytisch verfolgt. Hierzu wurde das Schwefelblau (B. A. S. F., nach D. R. P. 167012) gewählt, weil bei seiner Darstellung (aus Chloranil, Schwefelnatrium und Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Thiosulfonat) die Verhältnisse theoretisch am einfachsten liegen.

Zur Aufklärung der Konstitution erschien die Alkylierung der Leukostufe geeignet, denn durch Auflösung der in den Schwefelfarben angenommenen Disulfidbildung muß eine Vereinfachung des Molek  lbaus ohne Zerstörung eintreten. Aus diesem Grunde hat Binz die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Schwefelfarben versucht<sup>4)</sup>, ohne dabei eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Dagegen kamen wir mit Diazomethan zum Ziel und erhielten aus dem reduzierten technischen Farbstoff eine Verbindung, deren Untersuchung mit der Formel I übereinstimmt. Hiermit ist zum



ersten Male ein Schwefelfarben-Leukoprodukt in einheitlicher Form abgetrennt worden. Die Formel des reoxydierten, nicht alkylierten Farbstoffes kann man sich als dem Schema II entsprechend vorstellen. Allerdings können wir hier einen Zweifel nicht unterdrücken: Eine Verbindung der Formel I m  u  te in irgendwelchen Solvenzien löslich und krystallisierbar sein. Wir konnten nichts dergleichen feststellen und darum auch das Molekulargewicht nicht bestimmen, waren allerdings durch den hohen Preis der Diazomethan-Darstellung an einer ausgiebigen Untersuchung gehindert. Immerhin glauben wir, daß durch die Veresterung der Leukostufe mit Diazomethan vielleicht grundsätzlich ein Weg gewiesen ist, um die Konstitution von Schwefelfarben der Aufklärung näher zu bringen.

Nach dem D.R.P. 167 012 wird Chloranil mit Schwefelnatrium umgesetzt, und dann erfolgt, ohne Isolierung eines Zwischenproduktes, die Umsetzung mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Thiosulfonat. Wir haben im Gegensatz zu diesem Verfahren versucht, den Aufbau des Farbstoffes schrittweise zu verfolgen und fanden dabei, daß auf diese Weise wohl ein Monochlormonoxy-methylenviolett-disulfid (III) (mit hier willkürlich ge-

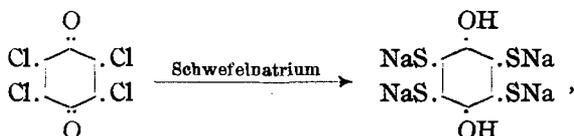


w  hlter Stellung von Chlor, Hydroxyl und Disulfidschwefel) erhalten wird, indessen kamen wir nicht zum vollkommenen Austausch des Chlors gegen Schwefel. Es scheint vielmehr, daß die volle Reaktionsfähigkeit der aufeinander einwirkenden Moleküle durch den schrittweisen Aufbau gehemmt

<sup>4)</sup> Ch. I. 1906, 295.

wird und nur bei gleichzeitiger Anwesenheit aller reagierender Komponenten diejenige Atombeweglichkeit vorhanden ist, welche zum chlorfreien Schwefelfarbstoff führt.

Mit dieser Einschränkung haben aber unsere Versuche doch zu einem Einblick in den Verlauf der Reaktion geführt, der in einem Punkte Neues bietet. Es findet nämlich nicht, wie man nach den generellen Ausführungen in der Patentschrift und in Bernthsens Veröffentlichung erwarten sollte, zunächst die Bildung eines Mercapto-hydrochinons statt:



vielmehr ergab das Studium der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Chloranil, daß die Chloratome der Hauptsache nach unausgetauscht bleiben, und ein Gemisch von Tetrachlor-hydrochinon und Schwefel entsteht. Ersteres wurde zur weiteren Kennzeichnung mit Diazomethan in das *p*-Dimethoxy-tetrachlor-benzol,  $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2$ , übergeführt. Aus dem Tetrachlor-hydrochinon entsteht durch Umsetzen mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Thiosulfonat das Trichlor-methylenviolett (IV), wobei als Zwischenstufe ein Leuko-indamin,  $\text{NR}_2(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{H})\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{OH}$  anzunehmen ist. Aus dem Trichlor-methylenviolett erhielten wir durch Kochen mit Schwefelnatrium das schon erwähnte Monochlor-monooxy-methylenviolett-disulfid (III), welches alle Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes zeigt.

### Beschreibung der Versuche.

Schwefelblau (II) und Pentamethyl-leuko-schwefelblau (I).

10 g technisches Schwefelblau wurden bei Gegenwart von Schwefelnatrium in etwa der 10-fachen Menge Wasser gelöst und in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit wenig Salzsäure ausgefällt. Die als voluminöse braune Masse abgeschiedene Leukoverbindung wurde unter Luftausschluß gründlich mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Vakuum im Kohlensäurestrom getrocknet.

Ein Teil des so erhaltenen Produktes wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch Hindurchleiten von Luft reoxydiert. Nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz gaben:

0.1226 g Subst.: 0.3200 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1560 g Subst.: 0.4062 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2974 g Subst. (nach Kjeldahl, da die Substanz zu schwer verbrennlich): 1.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — 0.2474 g Subst.: 1.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_8$ . Ber. S 36.71, N 8.02. Gef. S 35.85, 35.76, N 7.91, 8.02.

Die Zahlen entsprechen in befriedigender Weise der Formel I des Schwefelblaus.

Die anorganischen Bestandteile des Farbstoffes hatten sich durch das Auswaschen nicht ganz entfernen lassen. Die Substanz enthielt etwas Chlor-natrium (0.1782 g gaben 0.021 g  $\text{AgCl}$ ). Daher der etwas zu niedrige Schwefelgehalt.

Ein anderer Teil der Leukoverbindung wurde mit einer frisch bereiteten ätherischen Lösung von Diazomethan übergossen. Es trat sofort eine lebhaft entwickelte Stickstoffentwicklung ein, die mehrere Stunden andauerte. Das Reak-

tionsprodukt färbte sich blau und metallisch glänzend. Es rührte das wahrscheinlich von einer geringfügigen Oxydation durch den Äther und Bildung eines Trisulfmethyl-methylenviolett her, das sich durch kein Lösungsmittel von der Hauptsubstanz abtrennen ließ. Die Analyse stimmt auf Pentamethyl-leuko-schwefelblau (I):

0.1180 g Sbst.: 0.2620 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2617 g Sbst.: 14.2 ccm N (17<sup>o</sup>, 746 mm).  
C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. N 6.58, S 30.15. Gef. N 6.27, S 30.49.

#### Einwirkung von Schwefelnatrium von Chloranil.

Entsprechend Beispiel 1 der oben zitierten Patentschrift wurde eine Lösung von 24 g kryst. Natriumsulfid in 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 g Chloranil verrührt, bis eine klare, braune Lösung entstanden war, was ungefähr 1 1/2 Stdn. dauerte. Unter Kühlung wurden 25 ccm Salzsäure von 20<sup>o</sup> B  . hinzugegeben, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Die Analysen ergaben im Durchschnitt 23.0% C, 3.5% H, 33.0% S, 37.5% Cl, 0.04% Asche. Schon der hohe Chlorgehalt zeigt, daß ein Austausch des Halogens gegen Schwefel nicht stattgefunden hat. Das Atomverhältnis C:Cl ist 6:3.5, was darauf hindeutet, daß nur 1/2 Atom Chlor ausgetauscht wurde.

Das Rohprodukt wurde der Sublimation unterworfen, wobei lange, schwach gelb gefärbte Nadeln in reichlicher Ausbeute erhalten wurden. Nach dem Umlösen aus Benzol ergaben sich kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln von Tetrachlor-hydrochinon. Schmp. 230—232<sup>o</sup>.

0.0899 g Sbst.: 0.0960 g CO<sub>2</sub>, 0.0120 g H<sub>2</sub>O. — 0.1088 g Sbst.: 0.2526 g AgCl.  
C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 29.06, H 1.01, Cl 57.22. Gef. C 29.25, H 1.49, Cl 57.43.

Zum weiteren Nachweis des Entstehens von Tetrachlor-hydrochinon wurde ein Teil des Rohproduktes mit ätherischer Diazomethan-Lösung übergossen. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird abfiltriert, und aus dem Filtrat durch Abjagen des   thers ein braun kristalliner Rückstand gewonnen, der durch Sublimation gereinigt wurde. Es ergaben sich lange, seidenglänzende Nadeln, die im beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen bei 160<sup>o</sup> schmolzen. Schmelzpunkt und Analyse stimmen auf *p*-Dimethoxy-tetrachlor-benzol.

0.1132 g Sbst.: 0.1432 g CO<sub>2</sub>, 0.0253 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g Sbst.: 0.2720 g AgCl.  
C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 34.81, H 2.17, Cl 51.41. Gef. C 34.51, H 2.50, Cl 51.60.

Die Substanz ist schwefelfrei. Der nach der Methylierung hinterbleibende, in Äther nicht lösliche Rückstand erwies sich nach der Analyse als zu 95% aus Schwefel bestehend.

Wenn man das aus Tetrachlor-hydrochinon und Schwefelnatrium erhaltene Rohprodukt kurze Zeit mit kaltem Schwefelkohlenstoff digeriert, so erhält man beim Verdunsten des Extraktionsmittels reichliche Mengen reinen Schwefels.

#### Monochlor-monooxy-methylenviolett-disulfid (III).

Es wurden nach Beispiel 1 der Patentschrift alle Komponenten gleichzeitig in Reaktion gesetzt: 2 g Chloranil wurden mit 8 g Schwefelnatrium in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g *p*-Dimethyl-phenylen-diamin-Thiosulfons  ure und 1.5 g Natronlauge von 20<sup>o</sup> B  . in 20 ccm Wasser versetzt. Nach 8-stdg. Kochen am Rückflußkühler wird der ausgeschiedene blauviolette Farbstoff abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es erwies sich als notwendig, die gepulverte Substanz nochmals mit siedendem Wasser zu extrahieren.

0.1050 g Sbst.: 0.1446 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1136 g Sbst.: 0.1580 g BaSO<sub>4</sub>.  
(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. S 18.99. Gef. S 18.91, 19.10.

Zum schrittweisen Aufbau des Farbstoffes wurde folgendermaßen verfahren: 1 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Thiosulfonsäure, in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst, wurde mit 1 g Tetrachlor-hydrochinon nach Zusatz von soviel Natronlauge, daß schwache Alkalität erreicht wurde, 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Allmähliche Ausscheidung von Trichlor-methylenviolett (IV)<sup>5)</sup>.

0.1492 g Sbst.: 0.0910 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1014 g Sbst.: 0.1186 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S. Ber. Cl 29.51, S 8.89. Gef. Cl 28.93, S 8.37.

2 g Trichlor-methylenviolett wurden mit einer konz. Lösung von Schwefelnatrium 3 Stdn. gekocht. Nach dem Auswaschen wurde in der Trocknispistole bei der Temperatur des siedenden Alkohols getrocknet.

0.0800 g Sbst.: 0.1108 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1212 g Sbst.: 0.1660 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0900 g Sbst.: 0.0372 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 18.99, Cl 10.50. Gef. S 19.09, 18.81, Cl 10.22.

Das Trichlor-methylenviolett war also in Monochlor-monooxymethylenviolett-disulfid übergegangen, wie es auch bei der ersten Darstellung erhalten worden war. Der Versuch, durch nochmaliges Verkochen mit Schwefelnatrium das Chlor zu eliminieren, verlief, wie die Analyse zeigte, ergebnislos.

Bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. cand. chem. F. Wolsdorff<sup>6)</sup> in vortrefflicher Weise unterstützt.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir bestens für die Überlassung einer größeren Menge des untersuchten Schwefelfarbstoffes.

### 59. Alfred Eckert: Über Oxydation im Lichte.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabt. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

In einem der letzten Hefte der „Berichte“ teilen Schaarschmidt und Kasai<sup>1)</sup> mit, daß die Methyl-anthrachinone licht-empfindlich sind. Auch ich habe schon vor längerer Zeit dieselbe Beobachtung gemacht. Setzt man eine Lösung von 2-Methyl-anthrachinon in Eisessig längere Zeit dem direkten Sonnenlichte aus, und zwar in der Weise, daß die Luft ungehindert zu der Lösung zutreten kann, so beobachtet man, daß die ursprünglich in der Hitze klare Lösung sich trübt und daß diese Trübung bei andauernder Belichtung ständig zunimmt. Dabei konnte festgestellt werden, daß es sich um eine Autoxydation des 2-Methyl-anthrachinons handelt. Als Produkt dieser Autoxydation trat in der Hauptmenge 2-Anthrachinon-carbonsäure auf, nebenher wurde aber auch noch ein in Alkali unlösliches Produkt beobachtet, das bei 342° schmilzt und von dem mit großer Wahrscheinlichkeit gezeigt werden konnte, daß es ein 2,2'-Dianthrachinonyl-

<sup>5)</sup> Bernthsen, a. a. O.

<sup>6)</sup> Inaug.-Dissertat., eingereicht Berlin 1924.

<sup>1)</sup> B. 57, 1671 [1924].