

Kondensationsprodukte aus Aryldithioglykolsäuren

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Helene Jarsch

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien und
Northwestern University, Medical School, Chicago, Ill.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Im folgenden soll in Kürze über Versuche zur Darstellung dithioindigoider Farbstoffe berichtet werden. Derartige dithioindigoide Gebilde der Diphenylreihe waren bereits im D. R. P. 232.995 beschrieben worden.

Die nachfolgenden Bemerkungen beziehen sich auf Versuche, dithioindigoide Verbindungen herzustellen, welche sich vom Benzol ableiten. Es sollte hiebei auch der Einfluß der relativen Stellung der beiden Schwefelatome zueinander bei der Bildung der Thionaphtenringe und die damit verbundene Farbänderung beobachtet werden. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist für den Fall der Verwendung von Benzol-ortho-dithioglykolsäure nur eine Art der doppelten Ringschließung zu erwarten, während für meta- und para-Benzol-dithioglykolsäuren je zwei Typen von Ringgebilden möglich sind. Durch geeignete Substitution hätte erwartet werden können, die eine oder andere Kondensationstypen zu erzwingen.

Für die Benzol-1,2-dithioglykolsäuren wurde also Doppelkondensation erwartet für den Fall, daß Stellung drei und sechs frei sind.

Für die Benzol-1,3-dithioglykolsäure sollte, ohne anderweitige Substitution, wohl a priori das symmetrische Gebilde erwartet werden: wenn hingegen Stellung vier oder sechs besetzt ist, müßte ein unsymmetrisches Gebilde entstehen.

Auch für Benzol-1,4-dithioglykolsäure scheint die Bildung des symmetrischen Doppelringschlusses wahrscheinlicher. Sollte jedoch weitere Substitution in Stellung sechs oder drei erfolgt sein, so könnte das unsymmetrische System gebildet werden.

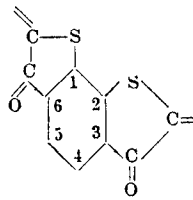
Zur Darstellung des ortho-Derivates wurde Benzol-ortho-dithioglykolsäure in Chlorsulfonsäure kondensiert. Der entstandene rotbraune Farbstoff färbte sowohl Baumwolle aus der Küpe als auch Wolle aus saurem Bade. Die Reduzierbarkeit und Reoxydierbarkeit des Farbstoffes auf der Faser ist zwar deutlich merkbar, die Färbungen aus saurem Bade sind jedoch in diesem wie auch in den folgenden beschriebenen Fällen die besseren, wie nach beobachteter immerhin merkliche Löslich-

keit des Farbstoffes in Wasser vor auszusehen war. Dieses zwiefache Färbevermögen wurde auch bei allen anderen der nachfolgenden erwähnten Farbstoffe beobachtet. Trotz einer großen Anzahl diesbezüglicher Versuche gelang es uns weder in diesem noch in einem der folgenden Fälle, die Farbstoffe in genügender Reinheit zu erhalten, um aus den Analysen auf ihre Konstitution zu schließen. Die angenommenen Formeln sind daher nur durch das allgemeine chemische Verhalten der Farbstoffe gestützt und sollen am Schlusse abrißweise wiedergegeben werden.

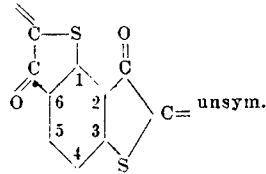
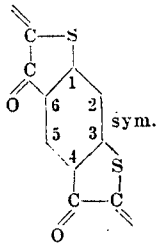
Einem anderen ortho-Dithioglykolsäurederivat wurde offenbar in einer isomeren 1,4-Benzochinondithioglykolsäure¹ begegnet, welche mit wasserentziehenden Mitteln jedoch keinen Farbstoff bildete und welcher daher die Konstitution einer 1,4-Benzochinon-2,3-dithioglykolsäure zukommen muß.

Aus der Benzol-1,3-dithioglykolsäure wurde auf dem üblichen Weg ein aus der Küpe nur schlecht anziehender trüb-roter Farbstoff erhalten. Aus saurem Bade wurden hingegen

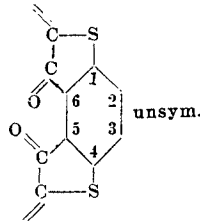
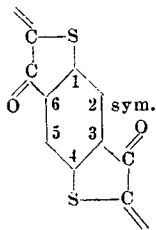
Tabelle.



Ortho-Derivate.



Meta-Derivate.



Para-Derivate.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, Juniheft derzeit im Druck.

schöne intensive Töne erzielt. Diese Beobachtung findet ihre Erklärung in der Annahme einer teilweisen weiteren Sulfurierung des Benzolringes durch die Chlorsulfonsäure.

Die unsymmetrische Verbindung der meta-Reihe sollte aus der 4-Chlorbenzol-1,3-dithioglykolsäure erhalten werden, hiebei wurde ein violetter Farbstoff gefaßt. Eine Entscheidung, ob dieser wesentliche Unterschied in der Farbe gegenüber den früher genannten Stoffen nur auf die geänderte Stellung des gebildeten Ringgebildes zurückzuführen ist oder ob es sich um einen bathochromen Effekt handelt, wie er bereits in jenen Fällen beobachtet wurde, bei welchen ein Halogenatom in meta-Stellung zur Carbonylgruppe sich befindet, konnte nicht herbeigeführt werden. (5,5'-Dibromthioindigo ist bordeauxrot, 4,7,4',7'-Tetrachlorbisthionaphthenindigo ist rotviolett.)

Das symmetrische Gebilde sollte aus der 2,5-Dichlorbenzol-1,3-dithioglykolsäure, in der üblichen Weise mittels Chlorsulfonsäure kondensiert, entstehen. Der erhaltene Farbstoff war violett.

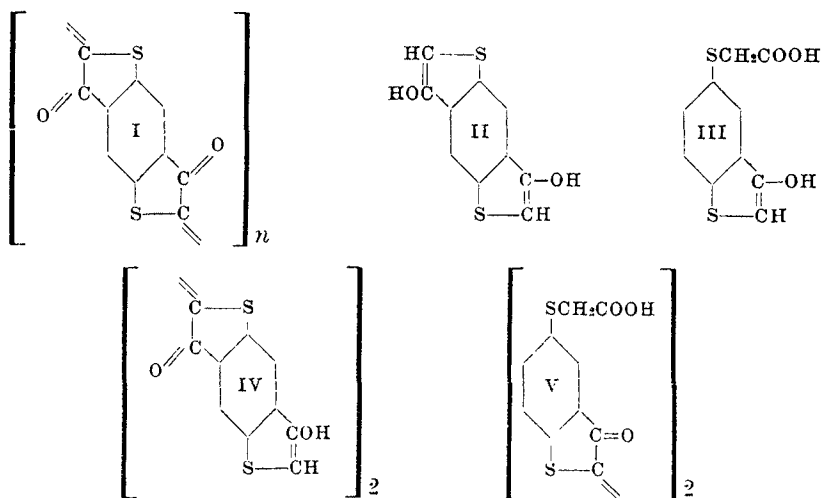
Die Benzol-1,4-dithioglykolsäure lieferte ebenfalls einen violetten Farbstoff. Zu den para-Derivaten gehört wohl auch ein Farbstoff, der aus der 1,4-Benzochinon-2,5-dithioglykolsäure² erhalten wurde und Wolle aus saurem Bade in schönen und echten blaugrünen Tönen anfärbte. Auch Baumwolle wird aus der Küpe, allerdings weniger schön und echt, angefärbt.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Thioglykolsäuren wurden in allen Fällen aus den entsprechenden Merkaptanen mittels Monochloressigsäure, bloß die Derivate der beiden isomeren Benzochinondithioglykolsäuren durch Addition von Thioglykolsäure an Benzochinon erhalten.

Bezüglich der Konstitution sämtlicher erhaltenen Farbstoffe kann gesagt werden: Sie sind jedenfalls keine Dithioindigos der allgemeinen Formel I, da sie aus saurem Bade Wolle anfärben. Von den vier theoretisch denkbaren Formelbildern, die dem verküpbaren sowie dem sauren Charakter bis zu einem gewissen Grade Rechnung tragen, kann Formelbild II sowie III ausgeschlossen werden, da derartige Konstitutionen nicht die beobachteten intensiven Färbvermögen erklären würden. Auch sollten Verbindungen der angeführten Konstitution leicht oxydierbar und reaktionsfähig sein, Eigenschaften, die bei den vorstehend besprochenen Körpern nicht beobachtet werden konnten. Von Formelbild IV und V verdient wohl V den Vorzug, da IV wiederum oxydierbar sein sollte.

Die beschriebene Farbstoffklasse stellt daher wahrscheinlich Bisthionaphthenindigo-X-X'-dithioglykolsäuren dar.

² l. c.



Versuchsteil.

Zur Darstellung der isomeren Merkaptane wurden 5 g der entsprechenden Disulfochloride in Azeton gelöst und mittels Zinkstaubes und Schwefelsäure (1 : 1) reduziert. Gleichzeitige oder sofortige Wasserdampfdestillation führte zur Isolierung der Merkaptane.

Sie wurden hierauf in heißer alkalischer Lösung auf dem Wasserbade mit einer neutralisierten Lösung von Chloressigsäure im molaren Verhältnis 1 : 2 erwärmt und die Reaktion durch nachträgliches Kochen des Gemisches während einer Stunde beendet. Aus den angesäuerten Lösungen schieden sich die Benzoldithioglykolsäuren aus. Durch Umkristallisation aus Wasser wurden sie rein erhalten. Durch Einengen der Reaktionsmutterlaugen konnten weitere beachtenswerte Mengen erhalten werden.

Die Schmelzpunkte der zur Kondensation verwendeten Aryldithioglykolsäuren waren die folgenden:

Benzol-1, 2-dithioglykolsäure F. P. 209—211°,

„ -1, 3- „ „ 129—131°,

4-Chlorbenzol 1, 3-dithioglykolsäure F. P. 154—158°,

2, 5-Dichlorbenzol-1, 3- „ „ 189—190°,

Benzol-1, 4-dithioglykolsäure F. P. 216°,

1, 4-Benzochinon-2, 3-dithioglykolsäure F. P. 205°,

1, 4- „ -2, 5-(2, 6, ?)-dithioglykolsäure F. P. 171°.

Die drei isomeren Benzoldithioglykolsäuren waren bereits seit längerer Zeit literaturbekannt³. Die 2, 5-Dichlorbenzol-1, 3-dithioglykolsäure⁴ sowie die beiden isomeren Benzochinon-dithioglykolsäuren⁵ haben wir kürzlich beschrieben. Die letzt-

³ Chem. Centr. I, 1914, S. 659; II, 1914, S. 1045; Chem. Centr. 1879, S. 647. ⁴ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 627, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 627. ⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, Juniheft derzeit im Druck.

genannten Säuren wurden nicht über die Merkaptane dargestellt, sondern durch Addition von Thioglykolsäure an Benzoquinon⁶ erhalten und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther voneinander getrennt.

Zur Darstellung der Farbstoffe wurden die entsprechenden Aryldithioglykolsäuren in überschüssige Chlorsulfonsäure eingetragen und während etwa zwei Stunden auf 50–60° erhitzt. Vorsichtig in Eiswasser gegossen, schieden sich die Farbstoffe als intensiv gefärbte Pulver ab. Im Falle der Benzol-1,3-dithioglykolsäure scheint bei der Kondensation mit Chlorsulfonsäure teilweise Sulfurierung eingetreten zu sein, weshalb Aussalzen mittels Kochsalzlösung vorteilhaft war. Die in diesem Falle durch Ausgießen in Eiswasser erhaltene freie Farbsäure ist in Alkohol löslich, durch Äther fällbar und liefert ein charakteristisches Barium- und Kupfersalz. Trotzdem war sie aber für verlässliche Analysen nicht ausreichend rein erhältlich.

Die Ausfärbungen wurden in gebräuchlicher Weise aus Küpen bzw. aus saurem Bade erhalten. Die Färbungen waren im allgemeinen in beiden Fällen ähnlich im Farbton, die erzielten Färbungen, wie im theoretischen Teil erwähnt, rot bis violett. Eine Ausnahme bildet der schöne grünblaue Farbstoff der 1,4-Benzochinon-2,5-(2,6?)-dithioglykolsäure. Die Färbungen aus saurem Bade waren im allgemeinen die besseren. Dies trifft vor allem für den Farbstoff aus der Benzol-1,3-dithioglykolsäure zu, bei welchem der saure Charakter durch die offenbar teilweise eingetretene Kernsulfurierung hervorgetreten ist.

Siehe auch D. R. P. Nr. 175.070.
