ETH zürich

ETH Library

Untersuchungen in der Thiophenreihe

Doctoral Thesis

Author(s):
Crone, Jost von der

Publication date:
1956

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099644

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2659

Untersuchungen in der Thiophenreihe

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

JOST VON DER CRONE
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
Deutscher Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich
1956

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich herzlich danken für seine wertvollen Ratschläge und das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegen brachte.

Herrn Dr. W. Hentrich

möchte ich ebenfalls herzlich danken für die nützlichen Anregungen und die Hilfe, die er mir zuteil werden liess.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL 9

A) Reaktionen von α,β-ungesättigten, aliphatischen Säureestern mit Schwefel 9

Allgemeines über die Reaktion von Schwefel mit Kohlenwasserstoffen 9

Thiophencarbonsäuren 11

Allgemeines über die Reaktion von α,β-ungesättigten, aliphatischen Säureestern mit Schwefel 11

Reaktionsprodukte von Acrylsäuremethylester mit Schwefel 13

Reaktionsprodukte von Acrylsäureäthylester mit Schwefel 17

Reaktionsprodukte von Fumarsäure- und Maleinsäuredimethylester mit Schwefel 17

Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester 18

Reaktionsprodukte von Crotonsäuremethylester mit Schwefel 19

Schlussbemerkung 19

B) Darstellung von Thionessal-tetra-p-carbonsäure 20

Phenylierte Thiophene 20

Tetraphenylthiophen, Thionessal 21

Thionessal-tetra-p-carbonsäure 22

Tetraacetyl-thionessal 23

Thionessal-p-tetracarbonsäure 24

Zusammenstellung der neuhergestellten Thionessalderivate 25

C) Amide aus Aminoanthrachinonen und Thiophencarbonsäurechloriden 26

Acylamino-Anthrachinon-Farbstoffe 26

Kondensationen von Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäurechloriden mit Aminoanthrachinonen 27

Kondensationen von Thionessal-tetra-p-carbonsäurechlorid mit Aminoanthrachinonen 29

EXPERIMENTELLER TEIL 31

A) Reaktionen von α,β-ungesättigten aliphatischen Säureestern mit Schwefel 31

Reaktionsprodukte von Acrylsäuremethylester mit Schwefel 31

Reaktionsprodukte von Acrylsäureäthylester mit Schwefel 35

Reaktionsprodukte von Fumarsäuredimethylester mit Schwefel 36
Reaktion von Fumarsäurediäthylester mit Schwefel 39
Reaktion von Crotonsäuremethylester mit Schwefel 39

B) Darstellung von Thionessal-tetra-p-carbonsäure 40

Thionessal 40
p-Tetraacetyl-thionessal 41
Thionessal-tetra-p-carbonsäure 44

C) Amide aus Aminoanthrachinonen und Thiophencarbonsäurechloriden 47

Kondensation von Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäure-dichlorid 47
Kondensationen von Thionessal-tetra-p-carbonsäurechlorid mit Aminoanthrachinonen 48

Zusammenfassung 50

THEORETISCHER TEIL

A) Reaktionen von α,β-ungesättigten aliphatischen Säureestern mit Schwefel

Allgemeines über die Reaktion von Schwefel mit Kohlenwasserstoffen

Werden die Reaktionsmöglichkeiten von elementarem Schwefel, ohne Zugabe eines richtungsgebenden Katalysators, mit einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffkette bei Temperaturen von über 180° untersucht, so hat man hierbei ein sehr verwickeltes Problem vor sich. Es handelt sich meistens um eine Ueberlagerung von verschiedenen, gleichzeitig stattfindenden Reaktionen. Unter den in der vorliegenden Arbeit angewandten Reaktionsbedingungen können z.B. folgende Reaktionen des Schwefels mit Kohlenwasserstoffen eintreten:

Reaktionen von Schwefel mit Doppelbindungen unter 140°
Dehydrierungsreaktionen
Trithionbildung
Thiophenbildung

Die Reaktionen von Schwefel mit Doppelbindungen unter 140° sind durch den Vulkanisationsprozess von grossem technischen Interesse. Bei den dabei entstehenden schwefelhaltigen Produkten handelt es sich um eine sehr schwierig zu behandelnde Verbindungsklasse. Nach HOUBEN-WEYL[1] ist eine kritische Einstellung zu den Arbeiten auf diesem Gebiete angebracht.

Als Beispiel einer sehr genau untersuchten Reaktion sei eine Arbeit von E.H.FARMER[2] genannt. Er beschreibt die Reaktion von Schwefel bei 140° mit Cyclohexen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Es gelang ihm eine Reihe von Polysulfiden der allgemeinen Formel $R\text{-}S_x\text{-}R'$ zu isolieren. Bei Cyclohexen konnten die einzelnen Sulfide mit x-Werten von 1 - 6 getrennt werden. Die Reindarstellung von Polysulfiden ist im allgemeinen äusserst schwierig, da es meistens nicht unzersetzbar destillierbare Oele sind. So ist es häufig nicht leicht zu entscheiden, ob es sich um ein reines Polysulfid oder um eine Lösung von Schwefel in einem Disulfid oder um ein Gemisch von Polysulfiden handelt.

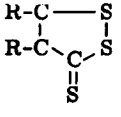
1) HOUBEN-WEYL, Methoden der org.Chemie, Bd. IX, Schwefelverbindungen, 87 (1955).
2) E.H.FARMER and F.W.SHIPLEY, Soc. 1947, 1519.

Als Ergebnis der Arbeit von E.H.Farmer kann festgehalten werden, dass die Reaktion von Schwefel mit Olefinen bei 100° beginnt und bei 140° eine mässige Geschwindigkeit hat. Es werden hauptsächlich Polysulfide der allgemeinen Formel $R\text{-}S_x\text{-}R'$ erhalten, wobei ein R im Mittel ungesättigt ist. Bei höheren Temperaturen als 150° treten Sekundärreaktionen auf.

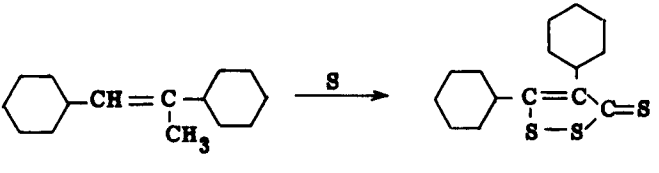
Diese Sekundärreaktionen sind recht komplizierter Natur. Thermische Stabilität der einzelnen Polysulfide, ferner Anlagerung und Reduktionswirkung von Sekundärprodukten wie Schwefelwasserstoff und Mercaptanen spielen hier eine Rolle. Es sei auf HOUBEN-WEYL[3] verwiesen.

Auf die Dehydrierungsreaktionen soll nicht näher eingegangen werden. Es bestehen darüber zusammenfassende Beschreibungen, wie z.B. von Pl. A. Plattner. Von Bedeutung ist die Temperatur: Die Dehydrierung beginnt bei 180° und wird normalerweise bei 210 - 220° ausgeführt. Als Endprodukte bei den Dehydrierungsvorgängen entstehen im wesentlichen aromatische Verbindungen oder vollständig dehydrierte, sogenannte aromatische Heterocyclen.

Eine interessante Verbindungsklasse, die aus der Reaktion von Schwefel mit Kohlenwasserstoffen entsteht, sind die Trithione. Sie haben die allgemeine Formel $C_3R_2S_3$ (wobei die R auch Wasserstoffatome sein können) und folgende Konstitution:



Nach A. LUETTRINGHAUS[5] muss als Voraussetzung zur Bildung von Trithionen ein System von 3 C-Atomen mit einer Doppelbildung, 4 verfügbare Wasserstoffatome und ein primäres Kohlenstoffatom vorhanden sein. F. WESSELY[6] gibt eine Zusammenstellung über die Darstellung der bekannten Trithione. Als Beispiel sei die Bildung eines Trithions aus α-Methylstilben angeführt:



3) HOUBEN-WEYL, Bd. IX, 92, 79, 26, 29, 20, 118, 120, 124, 149 (1955).
4) Pl. A. PLATTNER, Neuere Meth. der präp. org. Chemie (W. Foerst), 3 Aufl., S. 39 (1949).
5) A. LUETTRINGHAUS, H. B. KOENIG und B. BOETTCHER, A. 560, 201 (1948).
6) F. WESSELY und A. SIEGEL, M. 82, 607 (1951).

Eine weitere Verbindungsklasse, die sich aus elementarem Schwefel und Kohlenwasserstoffen bilden kann, sind die Thiophene. Für diese Darstellungsmethoden der Thiophene sind vor allem in der Reihe der Phenylderivate zahlreiche Beispiele bekannt, auf die im Abschnitt B näher eingetreten wird. Da in den eigenen Versuchen als Reaktionsprodukte Thiophencarbonsäuren entstanden, sollen diese Säuren noch kurz besprochen werden.

Thiophencarbonsäuren
(vgl. W. STEINKOPF [7], H. D. HARTOUGH [8])

Die Darstellung von Thiophencarbonsäuren mit 2 - 4 Säuregruppen ist im allgemeinen nicht so leicht, daher ist auch relativ wenig darüber bekannt. Vor allem sind es die Säuren mit den Carboxylgruppen in β-Stellung, die noch wenig untersucht wurden. Von den 4 möglichen stellungsisomeren Dicarbonsäuren, die in der vorliegenden Arbeit besonders interessierten, waren bis vor kurzem nur die beiden 2, 5 und 2, 4-Dicarbonsäuren bekannt. Durch neuere Arbeiten von J. SICE [9] wurden nun auch die 2, 3- und 3, 4-Säuren erhalten.

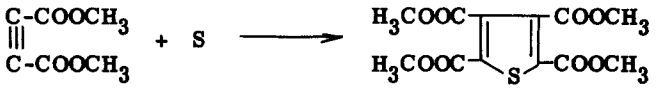
Die Darstellung dieser Thiophencarbonsäuren entspricht im allgemeinen den üblichen Methoden der Benzolreihe, z. B. der Oxydation von aliphatischen Seitenketten, Einwirkung von Kohlendioxyd auf Grignardverbindungen, Abbau von Methylketonen nach der Haloformreaktion usw. Die Reaktionen der Thiophencarbonsäuren sind im allgemeinen die gleichen wie die der Benzolcarbonsäuren.

Allgemeines über die Reaktion von α, β-ungesättigten aliphatischen Säureestern mit Schwefel

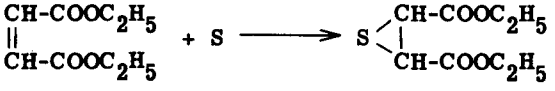
1895 untersuchte A. MICHAEL [10] die Addition von Schwefel an Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Fumarsäure-diäthylester und Crotonsäure-dimethylester. Aus dem Acetylendicarbonsäureester erhielt er bei Temperaturen von 150 - 160° den kristallinen Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester nach der folgenden Gleichung:

---

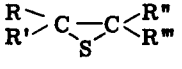
7) W. STEINKOPF, Die Chemie des Thiophens 1941.
8) H. D. HARTOUGH, Thiophene and its Derivates (1952).
9) J. SICE, J. Org. Chemie. 19, 70 - 73 und 1676 (1954).
10) A. MICHAEL, B. 28, 1633 (1895).



Mit dem Fumarsäure- und Crotonsäureester konnte er keine einheitlichen Substanzen gewinnen. Die Reaktionsprodukte waren Oele, die sich nicht unzersetzt destillieren liessen. Aus der Analyse des Rohproduktes nahm Michael im Falle des Fumarsäureesters folgende Reaktionsgleichung an:

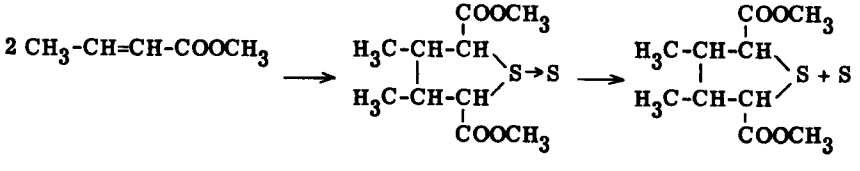


Ganz analog nahm er beim Crotonsäureester ebenfalls eine Aethylensulfidbindung im Molekül an. Nach den heutigen Kenntnissen (vgl. HOUBEN-WEYL[11]) sind Aethylensulfide von der allgemeinen Formel



durch Einwirkung von Schwefel auf Olefine in der aliphatischen und alicyclischen Reihe noch nie erhalten worden. Diese Aethylensulfide zeigen auch eine ziemlich grosse Polymerisationstendenz.

Die unbefriedigende Formulierung der Reaktionsprodukte durch Michael veranlasste WAGNER-JAUREGG[12] nochmals die Reaktion von Crotonsäuremethylester mit Schwefel zu untersuchen. Als Resultat dieser Arbeit wurde angenommen, dass unter den Reaktionsbedingungen von Michael als Hauptprodukt je 2 Moleküle Ester und Schwefel zu einem Sulf-sulfid einer substituierten Tetrahydrothiophen Verbindung zusammentreten, wobei ein Schwefelatom leicht abgespalten wird.



Die obigen Formeln wurden auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen aufgestellt. Es kann aber nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass es sich um diese Verbindungen handelt, da sich die Reaktionsprodukte beim

11) HOUBEN-WEYL, Bd. IX, 153 (1955).
12) WAGNER-JAUREGG, Hackley, J.Org.Chem., 16, 399 - 406 (1951).

Destillieren stets veränderten und nie vollständig rein erhalten wurden. Die Analysenresultate stimmen ebenfalls annähernd für Sulfide und Disulfide.

In geringer Ausbeute wurde bei den Versuchen von Wagner-Jauregg ein Dimethylthiophen-dicarbonsäure-dimethylester in reiner kristalliner Form vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

In der schon erwähnten Arbeit von A. Lüttringhaus wird die Trithionbildung aus Acrylsäure-äthylester mit Schwefel bei einer Temperatur von 270° untersucht. Bei diesen Versuchen konnte das erwartete Trithion nicht festgestellt werden. Als Reaktionsprodukt wurde ein Oel erhalten, das man fraktionierte. Es konnten aber keine reinen Stoffe gewonnen werden, doch wurde angenommen, dass die einzelnen Fraktionen Thiophendicarbonsäure-diäthylester und Disulfide enthielten.

Unsere eigenen Versuche hatten ebenfalls die Reaktionen von Schwefel mit Fumar- und Crotonsäureester zum Gegenstand. Als weitere ungesättigte Verbindung wurde auch noch Acrylsäureester dieser Reaktion unterworfen. In den ersten Versuchen wurde mit Aethylestern gearbeitet. Es entstanden hiebei, wie schon von Michael beschrieben, nur Oele, die auch durch Hochvakuumdestillation nicht in reine Fraktionen zu trennen waren. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gelang es, geringe Anteile an Sulfonen als reine Substanzen zu isolieren. Erst als anstelle der Aethylester mit den Methylestern gearbeitet wurde, war es möglich, direkt aus den Reaktionsprodukten reine kristallisierte Substanzen zu isolieren. Es erwies sich, dass es sich hierbei um Thiophencarbonsäureester handelte. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen interessierte hauptsächlich die Bildung der Thionphencarbonsäuren, während die übrigen Produkte mehr nebenbei untersucht wurden.

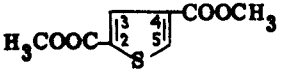
Reaktionsprodukte von Acrylsäuremethylester mit Schwefel

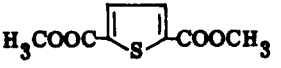
Wird Acrylsäuremethylester mit elementarem Schwefel in äquivalenten Mengen im Autoklaven 15 - 20 Stunden auf 180 - 200° erhitzt, so entsteht als Reaktionsprodukt ein Oel. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsproduktes wird als Hauptanteil ein destillierbares Oel erhalten, aus dem sich nur schwer reine Substanzen gewinnen lassen. Daneben gelingt es in Ausbeuten von 9% Thiophendicarbonsäureester zu gewinnen. Diese Ester kristallisieren leicht aus dem Rohprodukt aus, vor allem beim Verdünnen mit Methanol. Zieht man die Versuchsbilanz so werden am besten die folgenden Hauptanteile zusammengefasst.

Kristalliner Anteil = Thiophendicarbonsäuredimethylester	:	5 - 9%
Oelige Anteile	:	50 - 70%
Destillationsrückstand	:	10 - 20%

Kristalliner Anteil

Beim Umkristallisieren des kristallinen Anteiles stieg der Schmelzpunkt von 123° über 130°, konnte aber nicht zur Konstanz gebracht werden. Die Analyse stimmte für einen Thiophendicarbonsäure-dimethylester. Der obige Schmelzpunkt lag zwischen den Schmelzpunkten der beiden bekannten 2,5- (Smp: 145 - 151°) und 2,4-Thiophendicarbonsäure-dimethylester (Smp: 120 - 121°). Es war abzuklären, ob es sich beim Reaktionsprodukt um ein Gemisch dieser beiden Ester handelte. Versuche zur Trennung des Gemisches gaben beim Chromatographieren und beim Umkristallisieren einigermassen eine Auftrennung. Als Vergleichssubstanzen wurden die reinen 2,4- und 2,5-Ester hergestellt. Mit Hilfe dieser Substanzen gelang es, durch die Bestimmung der Mischschmelzpunkte und der UV-Absorptionen eindeutig zu beweisen, dass das Reaktionsprodukt ein Gemisch von 2,4- und 2,5-Thiophendicarbonsäure-dimethylester darstellte.





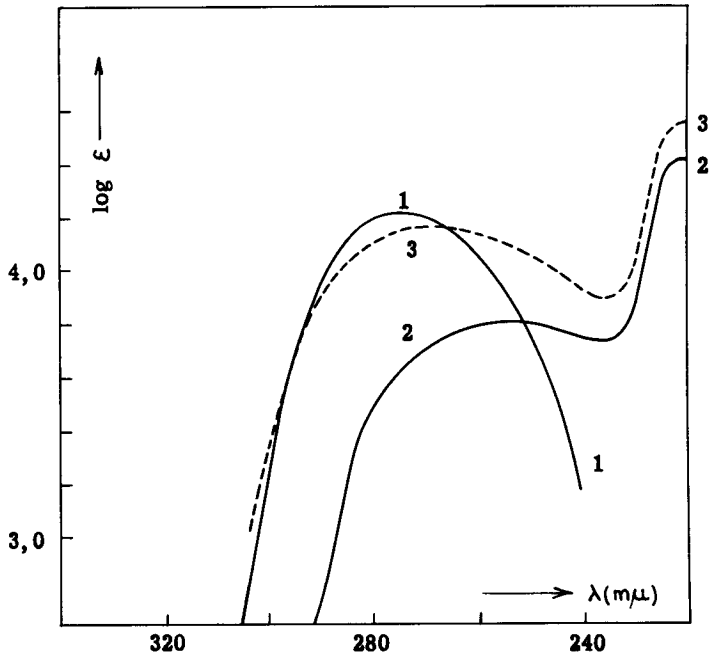
Mischschmelzpunkte: Interessanterweise war keine Depression zwischen den reinen 2,4- und 2,5-Estern zu beobachten, vielmehr konnte eine einigermassen lineare Abhängigkeit zwischen der Höhe des Schmelzpunktes und dem Mischungsverhältnis der beiden reinen Ester festgestellt werden. Daraus lässt sich schliessen, dass das Reaktionsprodukt, das bei 123 - 128° schmolz, hauptsächlich aus dem 2,4-Ester bestand. Zu dem gleichen Resultat führten die:

UV-Absorptionsspektren: Wie die nebenstehende Figur zeigt, weist der 2,4-Ester im Gegensatz zum 2,5-Ester eine starke Endabsorption auf.

Die UV-Spektren sind also charakteristisch verschieden und können zur qualitativen wie auch zur quantitativen Bestimmung des Gemisches der beiden Ester dienen.

Die Verseifung des Gemisches der beiden Ester der 2,4- und 2,5-Thiophendicarbonsäuren lieferte eine Säure vom Schmelzpunkt 305 - 306°, deren C,H-Analyse und Titration für eine Thiophendicarbonsäure stimmte. (Literaturschmelzpunkte der reinen Säuren: Smp. der 2,5-Säure: 358 - 359°, Smp. der 2,4-Säure: über 260°).

Das Säurechlorid wurde nach folgender Methode dargestellt: Man suspendierte die Säure in Benzol und behandelte sie in Gegenwart von Pyridin mit Thionylchlorid.



Kurve 1: Thiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 147 - 148°

$\lambda_{max(m\mu)}^{Alkohol}$ = 278 - 268, log ε = 4,228

Kurve 2: Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 120 - 121°

$\lambda_{max(m\mu)}^{Alkohol}$ = 256 - 257, log ε = 3,812;

$\lambda_{max(m\mu)}^{Alkohol}$ = 220, log ε = 4,412

Kurve 3: Reaktionsprodukt vom Smp. 128 - 129°

$\lambda_{max(m\mu)}^{Alkohol}$ = 272 - 268, log ε = 4,18;

$\lambda_{max(m\mu)}^{Alkohol}$ = 220, log ε = 4,55

Synthese der Vergleichssubstanzen

Die beiden reinen 2,4- und 2,5-Thiophendicarbonsäuren wurden auf bekanntem Wege durch alkalische Oxydation der Dimethylthiophenverbindungen erhalten. Während das 2,5-Dimethylthiophen recht einfach aus der Reaktion von Acetonylaceton und Phosphorpentasulfid entstand[13], musste für das 2,4-Dimethylthiophen die α-Methyllävulinsäure aus α-Brompropionsäure und Natriumacetessigester synthetisiert werden[14, 15]. Die Methyllävulinsäure reagierte mit Phosphortrisulfid zum 2,4-Dimethylthiophen, das bei der Oxydation ein Gemisch der Mono- und Dicarbonsäuren lieferte. Das Gemisch der Säuren konnte durch Veresterung mit Diazomethan getrennt werden, da nur der Dicarbonsäureester auskristallisierte.

Oelige Anteile

Das Hauptprodukt der Reaktion war ein Oel. Es wurde mehrmals am Vakuum destilliert, wobei aber klar festzustellen war, dass sich die Produkte beim Destillieren ständig veränderten. Eine grobe Trennung ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion Sdp. bis 125°/13 mm Hg
2. Fraktion Sdp. 125 - 155°/13 mm Hg

1. Fraktion: Nach mehrmaligem Destillieren konnte in einer Fraktion vom Siedepunkt 53 - 62°/10 mm Hg der β-Mercaptopropionsäure-methylester (Literatur Sdp. 64 - 65°/13 mm Hg) nachgewiesen werden. Die Fraktion wurde verseift und mit Jod oxydiert. Es entstand ein Disulfid vom Schmelzpunkt 150 - 151°, von dem angenommen wurde, dass es sich um das β,β-Disulfid der Propionsäure (Smp. 154 - 155°) handelte[16]:

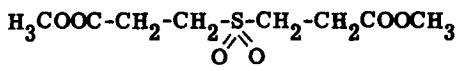
$$SH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{J_2} HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

2. Fraktion: Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 142 - 158°/10 mm Hg wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es entstand ein Sulfon, dessen Analyse und Schmelzpunkt für den Sulfon-β,β-di-propionsäure-dimethylester stimmte. Dieses Sulfon wurde zum Vergleich noch auf bekanntem Wege[17] aus Acrylsäuremethylester

---

13) C. PAAL, B. 18, 2251 (1885).
14) J. MESSINGER, B. 18, 567 (1885).
15) N. ZELINSKY, B. 20, 2017 (1887).
16) R. DAHLBOM, Acta Chem. Scand. 5, 690 (1951).
17) Org. Synth., Vol. 30, 65.

und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Natriumacetat hergestellt; der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Es handelte sich also um folgendes Sulfon:



Aus der geringen Menge des gebildeten Sulfons muss angenommen werden, dass zur Hauptsache noch andere Produkte anwesend waren, die aber nicht identifiziert werden konnten. Bei der Verseifung traten Nebenreaktionen auf, was an der Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefel festzustellen war. Dies ist erklärlich, da es bekannt ist, dass z.B. Disulfide in alkalischer Lösung leicht hydrolytisch in Thiole, Schwefel und Schwefelwasserstoff gespalten werden[18].

Reaktionsprodukte von Acrylsäureäthylester mit Schwefel

In gleicher Weise wie mit dem Acrylsäuremethylester wurde die Reaktion mit dem Aethylester durchgeführt. Es wurde hierbei nur ein öliger Anteil gewonnen. Als einziges Produkt wurde der Sulfon-β,β -di-propionsäure-diäthylester identifiziert.

Reaktionsprodukte von Fumarsäure- und Maleinsäuredimethylester mit Schwefel

Im Gegensatz zu den Acrylsäureestern konnten die Reaktionen mit Fumarsäuredimethylester durch deren hohen Siedepunkte in offenen Gefässen durchgeführt werden. Dadurch war es auch möglich, einigermassen die Reaktionszeit zu bestimmen (5 Stunden).

In gleicher Weise wie mit dem Fumarsäureester wurde die Reaktion auch mit Maleinsäureester durchgeführt. Wie zu erwarten war, entstanden die gleichen Reaktionsprodukte, da sich der Maleinsäureester bei den hohen Temperaturen in die trans-Form des Fumarsäureesters umlagerte. Bei der Aufarbeitung des Rohproduktes wurde der kristalline Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester in einer Ausbeute von 20%, ein öliger Anteil von 50% und ein Destillationsrückstand von 10 - 20% erhalten.

---

18) HOUBEN-WEYL, Meth. der org. Chemie, Bd. 9, 75 (1955).

Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester

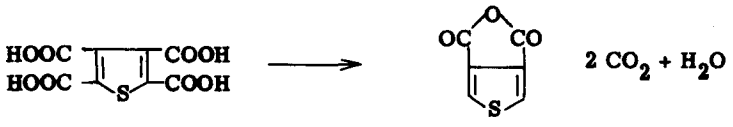
Aus dem Reaktionsprodukt kristallisierte beim Verdünnen mit Methanol ein Produkt vom Schmelzpunkt 124 - 126° aus. Die Analyse stimmte für den Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester. Dieser Ester ist schon von MICHAEL[10] aus dem Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten worden.

Freie Thiophentetracarbonsäure

Die Verseifung wurde ebenfalls schon von MICHAEL beschrieben. Er erhielt dabei ein Alkalisalz, das sich nicht in die freie Säure überführen liess. Die eigenen Versuche führten zu dem gleichen Resultat. Die freie Säure konnte erst auf einem Umwege erhalten werden, indem nach der Verseifung das Silbersalz ausgefällt wurde, das sich mit Salzsäure in die freie Säure und Silberchlorid überführen liess. Auf diesem Wege gelang es, die noch unbekannte Thiophen-tetracarbonsäure vom Schmelzpunkt 250° C zu gewinnen.

Sublimationsversuche des Alkalisalzes und der freien Säure ergaben folgendes Resultat:

Ab 220° C sublimierte ein Produkt, das durch Analyse und Schmelzpunkt als das bekannte Anhydrid der Thiophen-3, 4-dicarbonsäure identifiziert wurde.



Es war also Decarboxylierung und Anhydridbildung eingetreten. Mit Wasser behandelt lieferte das Anhydrid die Thiophen-3, 4-dicarbonsäure, deren UV mit dem in der Literatur erwähnten Werte übereinstimmte[19].

Die Decarboxylierung steht im Einklang mit dem allgemeinen Verhalten der Substituenten am Thiophenring, wonach die Substituenten in α-Stellung lockerer sitzen als die in β-Stellung (vgl. W. STEINKOPF[20]).

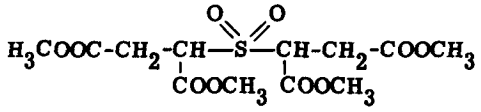
Oeliger Anteil

Die mehrfache Destillation ergab keine einheitlichen Fraktionen. Aus der Hauptfraktion vom Siedepunkt 165 - 185°/0,025 mm Hg wurde durch Oxydation

---

19) J. SICE, J. Org. Chem. 19, 70-73 (1954).
20) W. STEINKOPF, Die Chemie des Thiophens, 25 (1941).

mit Kaliumpermanganat in 5%iger Ausbeute der Sulfon-β,β-dibernsteinsäure-tetramethylester erhalten.



Reaktionsprodukte von Crotonsäuremethylester mit Schwefel

Diese Reaktion wurde schon von WAGNER-JAUREGG[12)] untersucht. Es sei nur mehr erwähnt, dass der vom obigen Autor isolierte Dimethyl-thiophendicarbonsäure-dimethylester in weniger als 1%iger Ausbeute mit genau stimmender Analyse erhalten wurde.

Schlussbemerkung

Ueber den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von elementarem Schwefel auf α,β-ungesättigte, aliphatische Säureester lässt sich aus den Versuchsergebnissen wenig aussagen. Interessant ist, dass der Thiophenring entstand.

Der Vergleich der Ausbeuten an Thiophenkörpern liefert folgendes Bild:

20% Thiophentetracarbonsäureester aus Fumarsäureester
9% Thiophendicarbonsäureester aus Acrylsäureester
0,6% Dimethyl-thiophen-dicarbonsäureester aus Crotonsäureester.

Unter den angewandten Reaktionsbedingungen konnte maximal eine Ausbeute von 20% erreicht werden. Bei der Reaktion mit dem Acrylsäureester wäre es denkbar, dass noch der Thiophen-3,4-dicarbonsäureester entstand, der aber durch den tieferen Schmelzpunkt von 59 - 60° aus dem Reaktionsgemisch nicht erfasst werden konnte. Versuche zur Steigerung der Ausbeute wurden nicht gemacht, da der Verlauf der Reaktion zu unklar war. In analogen Untersuchungen mit Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäure-methylester war es nicht möglich, Thiophenkörper zu isolieren.

Von den öligen Anteilen kann in Analogie zu Literaturangaben angenommen werden, dass sie neben den nachgewiesenen Sulfiden auch Di- und Polysulfide enthielten. Dadurch lässt sich auch erklären, dass sich die Produkte bei der Destillation ständig veränderten. Es sei auf das erste Kapitel verwiesen, in dem versucht wurde, auf diese Verhältnisse einzugehen.

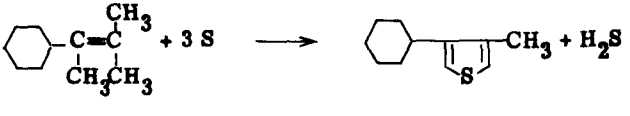
B) Darstellung von Thionessal-tetra-p-carbonsäure

Phenylierte Thiophene

Wie schon im Abschnitt A unter der Thiophenbildung erwähnt, sind zahlreiche Beispiele für die Bildung von Phenyl-thiophen-derivaten aus elementarem Schwefel und aromatischen Verbindungen bekannt. In den älteren Arbeiten sind es hauptsächlich E. BAUMANN et al., die Reaktionen auf diesem Gebiete untersuchten. Sie studierten die Einwirkung von Schwefel unter anderm auf Styrol[21], Stilben[22] und Zimtsäure[21]. Als ein Beispiel sei die Gleichung für die Reaktion von Stilben zum Tetraphenylthiophen angeführt.

In gleicher Weise entstand aus Styrol und Zimtsäure ein Gemisch stellungsisomerer Diphenyl-thiophene, im Falle der Zimtsäure fand also gleichzeitig noch eine Decarboxylierung statt. Anders verlief die Reaktion mit dem Zimtsäureäthylester[23]. Es entstand ein Disulfid für das die folgende Reaktionsgleichung angegeben wurde:

In neuerer Zeit wurde von russischen Forschern[24] eine Anzahl von Arbeiten mit substituierten Styrolen und Schwefel durchgeführt. Als Beispiel sei die Reaktion des α,β,β-Trimethyl-styrols angeführt:



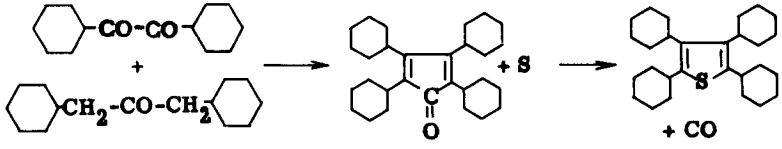
21) E. BAUMANN, E. FROMM, B. 28, 890 (1895).
22) E. BAUMANN, M. KLETT, B. 24, 3308 (1891).
23) E. BAUMANN, E. FROMM, B. 30, 110 (1897).
24) A. S. BROUN, M. G. VORONKOV, F. J. GOLDBERT, Chem. Abstr. 43, 5392 (1949).

Auf diese Weise wurde eine Reihe von 3-Phenyl-thiophenderivaten in Ausbeuten bis 37% hergestellt.

Tetraphenylthiophen, Thionessal

Tetraphenylthiophen, ältere Bezeichnung Thionessal, ist das wichtigste und meist untersuchte phenylierte Thiophen. Es wurde schon 1844 von A. LAURENT[25] erhalten. Später haben E. BAUMANN und E. FROMM[26] aus den schon erwähnten Reaktionen von Stilben und Schwefel seine Konstitution als Tetraphenyl-thiophen erkannt. E. BAUMANN und M. KLETT[21] erhielten bei dieser Reaktion eine Ausbeute von 60 - 70% und, da sie keine grössern Mengen von Nebenprodukten feststellten, nahmen sie an, dass sich die Ausbeute noch steigern liesse. Später stellten aber E. FROMM und O. ACHERT[27] fest, dass Toluol und in geringer Menge Tetraphenylbutan als Nebenprodukt entstehen, wodurch höchstens 72% Thionessal gebildet werden kann. Vor allem die Bildung des Tetraphenylbutans ist interessant, da dieses aus dem Thionessal erst durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff entsteht (Schwefelwasserstoff genügt nicht zu Reduktion).

Als weitere Darstellungsmethode sei nur mehr die nachfolgende interessante Reaktion erwähnt, die in guter Ausbeute sehr reines Thionessal liefert. W. DILTHEY[28] fand, dass beim Erhitzen des gut zugänglichen Tetraphenyl-cyclopentadienon mit Schwefel unter Kohlenoxyd-Abspaltung Thionessal entsteht:



Das Thionessal ist ein sehr beständiger Stoff. Bei energischer Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Benzoesäure.

---

25) A. LAURENT, Ann. Chem. 52, 354 (1844).
26) E. BAUMANN und E. FROMM, B. 24, 1456 (1891).
27) E. FROMM und O. ACHERT, B. 36, 543 (1893).
28) W. DILTHEY, J. pr. 151, 185 (1938), DRP 628 954.

Thionessal-tetra-p-carbonsäure

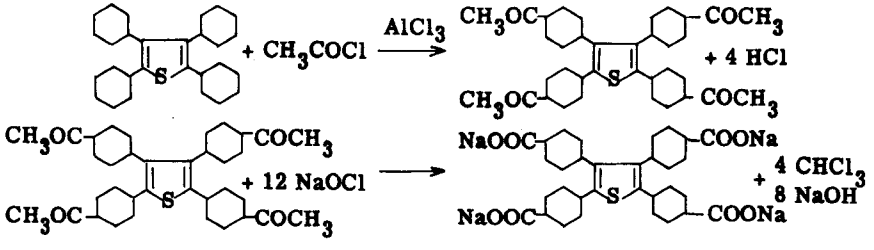
In einer Arbeit über die Reaktion von p-Toluylsäure mit Schwefel erwähnt W. G. TOLAND[29] die bisher noch unbekannte Thionessal-tetra-p-carbonsäure. Als Hauptprodukt dieser Reaktion entstand Stilben-4, 4'-dicarbonsäure. Die beiden Säuren konnten aus dem Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Dioxan getrennt werden. Die Stilbendicarbonsäure blieb als unlöslicher Rückstand zurück, während vom Dioxan-löslichen Anteil angenommen wurde, dass es sich um Thionessal-tetra-p-carbonsäure handelte. Es wurden die folgenden Analysenwerte gefunden:

S-Analyse	gef.: 5,1 - 5,4%	(Theoret.: 5,67%)
MG-Bestimmung	gef.: 520 ± 30	(Theoret.: 564,62)
KOH-Aequivalent	gef.: 141	(Theoret.: 141,15)

Diese Säure wurde als braun-oranges Pulver erhalten, das nicht umkristallisiert werden konnte (Smp. 314°).

In eigenen Versuchen erwies es sich, dass es nach dieser Methode sehr schwierig war, reine Thionessal-tetra-p-carbonsäure zu erhalten. Die Reaktionsprodukte waren Säuregemische, die sich schlecht aufarbeiten und trennen liessen.

Es wurde daher versucht, auf anderem Wege zur Thionessal-tetra-p-carbonsäure zu gelangen. Da als Ausgangsmaterial Thionessal nach der Methode von DILTHEY[28] gut zugänglich war, konnte die Einführung von Carboxylgruppen untersucht werden. Versuche mit einem Harnstoff-Aluminiumchlorid-Komplex ergaben wohl Säureamide; diese liessen sich aber sehr schlecht aufarbeiten. Als eine schöne Methode zur Einführung von Carboxyl-Gruppen erwies sich der folgende Weg, unter Benützung der sogenannten Haloform-Reaktion:



29) W.G. TOLAND, Chem. Abstr. 48, 7641 g (1954), US 2 610 191; Chem. Abstr. 49, 4598 (1955).

In einer ersten Stufe wurde mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach den allgemein üblichen Methoden einer Friedel-Crafts-Reaktion die Tetraacetylverbindung hergestellt. Die eingeführten Acetylgruppen wurden nach der Haloform-Reaktion zu Säuregruppen abgebaut. Auf analogem Wege wurde z. B. auch die 2-Benzoyl-thiophen-5, 4'-dicarbonsäure durch N. P. BUU-HOI[30] gewonnen. Es wurde je eine Carboxylgruppe in den Thiophen- und in den Benzolkern eingeführt.

Tetraacetyl-thionessal

Thionessal wurde mit 4 Moläquivalenten Acetylchlorid in Gegenwart eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Später erwies es sich, dass auch bei einem Ueberschuss an Acetylchlorid die selben Produkte entstanden. Als Reaktionsmedium diente Schwefelkohlenstoff. Bei der Durchführung der Versuche zeigte es sich, dass es gleichgültig war, ob eine Lösung von Thionessal und Acetylchlorid zu einer Suspension von Aluminiumchlorid zugetropft wurde, oder umgekehrt, das Aluminiumchlorid portionenweise zu der Lösung von Thionessal und Acetylchlorid gegeben wurde. Aus dem Reaktionsprodukt konnte in Ausbeuten von 85% eine einheitliche Verbindung vom Schmelzpunkt 243 - 245° erhalten werden. Die Analyse stimmte für Tetraacetyl-thionessal. Der Schmelzpunkt, der schon nach wenigem Umkristallisieren konstant blieb, und die Kristallform sprachen dafür, dass es sich nicht um ein Gemisch von stellungsisomeren Produkten handelte, sondern um eine einheitliche Verbindung. Um die Stellung der Acetylgruppen zu bestimmen, wurde die Verbindung mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert. Als Oxydationsprodukt wurde in guter Ausbeute Terephthalsäure erhalten, die durch den Mischschmelzpunkt des Methylesters identifiziert wurde. Durch das Auftreten der Terephthalsäure ist bewiesen, dass sich die Acetylgruppen in p-Stellung befinden.

In gleicher Weise wie die Acetylverbindung wurde das Tetra-(chloracetyl)-thionessal hergestellt. Auch hierbei wurde eine einheitliche Verbindung vom Schmelzpunkt 204 - 206° erhalten. Die Chloranalyse lieferte gutstimmende Werte. Da die Analysenergebnisse eindeutig waren, wurde darauf verzichtet, die üblichen Ketonderivate, wie Oxime und Phenylhydrazone rein herzustellen. Diese Derivate bildeten sich wohl sehr leicht, konnten aber nur schwer umkristallisiert werden, oder zeigten schlecht zu bestimmende, hochliegende Schmelzpunkte.

---

30) N. P. BUU-HOI et al., C.R. 240, 442 - 444 (1955).

Thionessal-p-tetracarbonsäure

Für den Abbau von Acetylgruppen zu den Säuren nach der Haloform-Reaktion sind in der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt. Bei der Ausführung dieser Reaktion wird meistens folgendermassen vorgegangen: Die Methylketonverbindung wird zu einer frisch hergestellten Lösung von Natriumhypchlorit zugegeben, wobei in exothermer Reaktion die Säure und Chloroform entstehen. Als Beispiel sei die Oxydation von Methyl-β-naphtyl-keton erwähnt[31]. Für wasserunlösliche feste Methylketone ist diese Methode nicht anwendbar. In einer Untersuchung über den sog. Jodoform-Test - es wird statt mit unterchloriger Säure mit einer Jod-Jodkali-Lösung oxydiert - fanden FUSON und TULLOCK[32], dass als Lösungsmittel Dioxan verwendet werden kann. Es gelang ihnen auf diese Weise eine Reihe von wasserunlöslichen Verbindungen zu oxydieren; in einigen Fällen versagte aber diese Methode ebenfalls.

Zur Oxydation der Thionessal-tetraacetylverbindung wurde untersucht, ob sich eine dieser bekannten Methoden anwenden liess. Die Ausbeuten waren aber schlecht. So wurde versucht, statt mit wässeriger Hypochloritlösung die Oxydation mit tert. Butylhypochlorit durchzuführen. Andere Versuche wurden in der umgekehrten Richtung gemacht, indem man die Chloracetylverbindung herstellte, diese mit tert. Aminen quaternierte, um sie wasserlöslich zu machen. Diese Versuche wurden aber wieder verlassen, da man gute Resultate erreichte, indem die in der Literatur beschriebenen Methoden so abgeändert wurden, dass man die Acetylverbindung in Dioxan gelöst vorlegte und die Natriumhypochlorit-Lösung unter Erwärmen auf 50 - 60° zutropfte. In einer Reihe von Versuchen wurde nach der im experimentellen Teil beschriebenen Ausführung die beste Ausbeute (95% Rohprodukt) erhalten. Die Thionessal-tetra-p-carbonsäure liess sich aus Eisessig gut umkristallisieren, zeigte aber keinen scharfen Schmelzpunkt (bei 250° war ein Sintern festzustellen). Die Titration ergab ein Aequivalentgewicht von 144 ± 2 (Theor. 141).

Zur Analyse wurde der Methyl- (Smp. 193 - 194°) und Aethylester (Smp. 153 - 155°) gegeben, die beide stimmende Werte ergaben. Aus diesen Analysen kann angenommen werden, dass es sich beim Oxydationsprodukt um die reine Thionessal-tetra-p-carbonsäure handelt, obwohl der Schmelzpunkt mit der von W. G. TOLAND[29] aus p-Toluylsäure hergestellten Säure (Smp. 314°) nicht übereinstimmt.

---

29) W. G. TOLAND, Chem. Abstr. 48, 7641 g (1954), US 2 610 191; Chem. Abstr. 49, 4598 (1955).
31) Org. Synth. Collect. Vol. II, 428.
32) FUSON und TULLOCK, Am. Soc. 56, 1638 (1934).

Das Säurechlorid wurde durch Kochen in Thionylchlorid erhalten, wobei das Ende der Reaktion daran zu erkennen war, dass sich die Substanz vollständig löste. Das Säurechlorid wurde als schaumiges Produkt erhalten, das nicht mehr weiter gereinigt wurde. Dass es sich hierbei um das Tetrachlorid handelte, bewies die Umsetzung mit Methanol. Beim blossen Stehen mit Methanol bildete sich der, auf anderm Wege bereits dargestellte, Tetramethylester.

In gleicher Weise wie die Thionessal-tetra-p-carbonsäure hergestellt wurde, konnte aus einem Ansatz mit weniger als 4 Molen Acetylchlorid eine neue Dicarbonsäure, mit noch unbekannter Stellung der Carboxylgruppen, erhalten werden.

Zusammenstellung der neuhergestellten Thionessalderivate

Thionessal	Smp.	Derivate	Smp.
p-tetraacetyl-	243-245°	Oxim	
		2, 4-Dinitro-Phenylhydrazon	
p-tetrachlor-acetyl-	204-206°		
tetra-p-carbon-säure	sintert bei 250°	tetramethyl-ester	193-194°
		tetraäthyl-ester	153-155°
		Säurechlorid	
dicarbonsäure	über 330°	dimethylester	204-206°

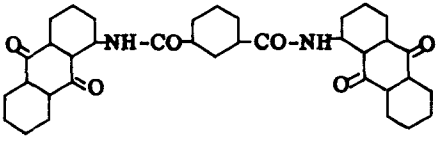
C) Amide aus Aminoanthrachinonen und Thiophencarbonsäurechloriden

Die in Abschnitt A und B beschriebenen Reaktionen lieferten als Reaktionsprodukte Thiophencarbonsäuren. Da diese Säuren zwei und vier Säuregruppen enthalten, können sie als Säurekomponenten für Farbstoffe mit Aminoderivaten verküpbarer Ringsysteme in Betracht gezogen werden. Das Literaturstudium ergab, dass darüber wenig bekannt ist. Es wurde einzig eine Patentschrift[33] gefunden, in welcher die Kondensation von Thiophen-2,5-dicarbonsäuredichlorid mit 1-Nitro-2-anthrachinoncarbonyl-hydrazin zu einem Anthrachinonoxdiazol-Farbstoff beschrieben wird.

Acylamino-Anthrachinon-Farbstoffe

Die Acylamino-anthrachinon-Farbstoffe gehören zu den Küpenfarbstoffen und unter diesen hauptsächlich zur Gruppe der Kaltfärber. Sie werden durch Kondensation einer Säure bzw. eines Säurechlorides mit Aminoanthrachinonen gewonnen. Man hat hierbei ausserordentlich viele Kombinationsmöglichkeiten, da sich sowohl die Säure - wie auch die Aminokomponente variieren lassen. Für die Amine gilt, dass die Farbstoffe mit der Aminogruppe in α-Stellung zum Anthrachinonkern bessere Echtheiten besitzen, als die mit der Aminogruppe in β-Stellung. Es werden natürlich nicht nur einfache Aminoanthrachinone kondensiert, sondern auch oft solche mit angegliederten Ringen wie es z.B. beim Anthrapyrimidin der Fall ist. Monoacylamino-anthrachinone haben meist geringe Farbstärke; daher spielt die Verknüpfung zweier oder mehrer Anthrachinon-Kerne (z.B. durch Dicarbonsäuren) eine besondere Rolle.

Werden die in Abschnitt A beschriebenen Thiophencarbonsäuren als Säurekomponenten für Acylaminoanthrachinon-Farbstoffe betrachtet, so ist zu erwarten, dass Farbstoffe entstehen, die ähnliche Eigenschaften besitzen wie der Typ des Indanthrengelb 5 GK.



33) F.B.STILMAR, US 2 601 179, 1952. Chem.Abstr. 47, 2500 g (1953).

Im Indanthrengelb 5 GK steht anstelle von Thiophendicarbonsäure die Isophthalsäure.

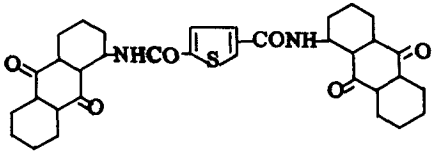
Bei der Thionessal-p-tetracarbonsäure können pro Molekül vier Aminoanthrachinonkerne eingeführt werden, wodurch eine Farbvertiefung zu erwarten ist.

Bei der Durchführung der Versuche wurde nach den allgemein üblichen Methoden (vgl. ULLMANN[34], FIERZ-DAVID[35]) gearbeitet, indem man die Säurechloride in Dichlorbenzol oder Nitrobenzol mit Aminen bei Temperaturen von 160 - 200° kondensierte. Alle Kondensationen verliefen nahezu quantitativ. Die erhaltenen Farbstoffe wurden jeweils nachbehandelt, d.h. zur Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf Eis gegossen, und nachträglich noch mit Chlorlauge gekocht (sog. Schönen).

Nachfolgend werden die Reaktionen und Eigenschaften der hergestellten Farbstoffe beschrieben. Die Echtheitsprüfungen wurden von der Firma Geigy durchgeführt, und ihre entsprechenden Handelsprodukte jeweils damit verglichen. (Echte Anthrachinonküpenfarbstoffe sind von der Firma Geigy unter dem Namen Tinonfarbstoffe im Handel.)

Kondensationen von Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäuredichlorid mit:

1-Aminoanthrachinon



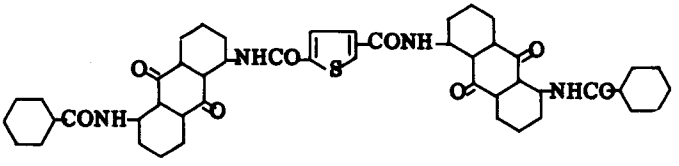
Der Farbstoff war ein kaltfärbendes gut ziehendes helles Gelb.
Echtheiten: Waschechtheit 5 (4-5), Sodakochechtheit 3-4 (4), Reibechtheit 4 (4), Chlorechtheit 4-5 (4-5), Lichtechtheit ca. 5-6 (5-6).

Die in Klammern angegebenen Echtheiten beziehen sich auf das Handelsprodukt Tinonchlorgelb 5 GK. Die beiden Farbstoffe scheinen sich ebenbürtig zu sein.

---

34) ULLMANN's Encyklopädie der techn. Chemie, Bd. 3, 696 (1953).
35) FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbchemie, 8. Aufl., 314 (1952).

1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon

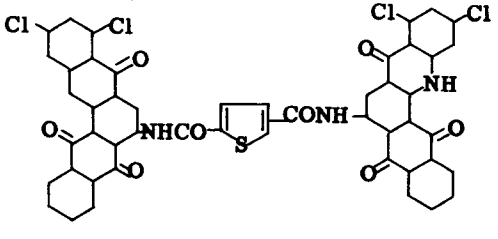


Farbstoff:	Kaltfärbendes, rotstichiges Gelb.
Echtheiten:	Wasch- 4-5 (5), Sodakoch- 3 (4), Chlor- 3 (4), Reib- 5 (5), Lichtechtheit ca. 5 (5).
Handelsfarbstoff:	Tinonchlorgelb 2 GW (überlegen).

1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon

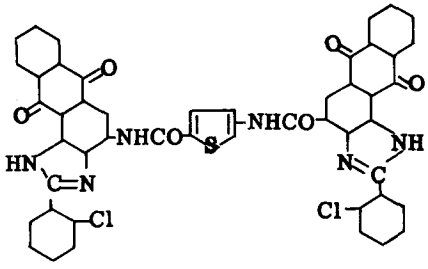
Farbstoff:	Warmfärbendes Rotbraun.
Echtheiten:	Wasch- 5 (5), Sodakoch- 3 (3), Chlor- 2 (4), Reib- 5 (5), Lichtechtheit ca. 4-5 (7).
Handelsfarbstoff:	Indanthrenrotbraun 5 RF (überlegen).

Indanthren-Türkisblau 3 GK



Farbstoff:	Heissfärbendes, rotstichiges Blau.
Echtheiten:	Wasch- 4-5 (4-5), Soda-Kochechtheit 1 (4-5), Chlor- 4 (3-4), Reib- 4-5 (5), Lichtechtheit 6 (7).
Handelsfarbstoff:	Indanthrenblau CLB (überlegen).

4-Amino-1, 2-o-chlorphenyl-anthrimidazol

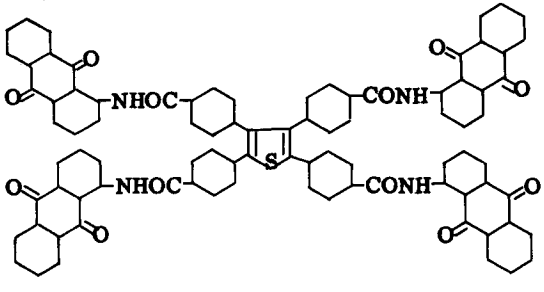


Farbstoff: Heissfärbendes Gelbbraun.
Echtheiten: Wasch- 4-5 (5), Sodakoch- 3-4 (4), Chlor- 4 (4), Reib- 4 (5), Lichtechtheit ca. 6 (7-8).
Handelsfarbstoff: Indanthrengelbbraun 3 G (überlegen).

Kondensation von Thionessal-tetra-p-carbonsäurechlorid mit Aminoanthrachinon

Von den coloristischen Prüfungen fehlen im Momente noch die Resultate der Lichtechtheiten. Die Farbstoffe waren im Gegensatz zu den vorhin beschriebenen Dicarbonsäure-Kondensationsprodukten Heissfärber.

Als Beispiel sei die Formel des Kondensationsproduktes mit 1-Aminoanthrachinon angeführt.



Kondensationsprodukt mit 1-Aminoanthrachinon

Der Farbstoff war ein heissfärbendes, farbstarkes Hellgelb.

Echtheiten: Waschechtheit 5 (5), Sodakochechtheit 5 (4), Reibechtheit 5 (4-5), Chlorechtheit 4-5, (4-5).

Die in Klammern angegebenen Echtheiten beziehen sich auf das Handelsprodukt Tinonchlorgelb 5 GK. Der neue Farbstoff ist in den bisherigen Echtheitsprüfungen zum Teil überlegen.

Kondensation mit 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon

Farbstoff:	Kalt-heissfärbendes, farbstarkes Goldgelb.
Echtheiten:	Waschechtheit 5 (5), Sodakochechtheit 3-4 (3-4), Reibechtheit 4 (5), Chlorechtheit 5 (5).
Handelsfarbstoff:	Tinonchlorgelb 2 GW (überlegen).

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Reaktionen von α, β-ungesättigten aliphatischen Säureestern mit Schwefel

Reaktionsprodukte von Acrylsäuremethylester mit Schwefel

301 g Acrylsäuremethylester (3,5 Mol) wurde mit 112 g elementarem Schwefel (3,5 Mol) in einem Drehautoklaven von 500 ccm Inhalt allmählich auf 180° erhitzt und 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Während der Reaktion konnte keine wesentliche Druckerhöhung festgestellt werden, ebenfalls war beim Oeffnen des Autoklaven kein deutliches Vorhandensein von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Das erkaltene Reaktionsprodukt war ein intensiv unangenehm nach Schwefelverbindungen riechendes, dunkles Oel, das noch unumgesetzten Schwefel und ein kristallines Produkt enthielt.

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wurde mit 200 ccm Methanol verdünnt und heiss filtriert, wodurch ein Teil des unumgesetzten Schwefels entfernt werden konnte. Beim Erkalten des Filtrates kristallisierte ein Teil des Reaktionsproduktes aus.

Gemisch der Thiophen-2,4 und 2,5-dicarbonsäure-dimethylester

Der kristalline Anteil wurde abfiltriert, aus Methanol umkristallisiert und mit Aktivkohle behandelt. Als 1. Portion wurde 20,3 g einer farblosen, gut kristallisierbaren Substanz vom Smp. 124-126° erhalten. Aus den Mutterlaugen und der noch weiter unten beschriebenen Destillation konnten weitere 8 g Kristalle vom Smp. 119-124° gewonnen werden. Zusammen machen diese 28 g auf die Menge des Acrylsäuremethylesters bezogen eine Ausbeute von 7,8% an Thiophendicarbonsäure-dimethylester aus. (In einem anderen Versuch wurde eine Ausbeute von 9 % an kristallinem Anteil erhalten.) Nach 8-maligem Umkristallisieren aus Methanol stieg der Smp. über 130° unter grossem Substanzverlust. (Es kann also angenommen werden, dass der tiefer schmelzende Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester leichter löslich ist in Methanol als der 2,5-Ester.) Das mehrmals umkristallisierte Gemisch der beiden isomeren Thiophendicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 130-130,5° wurde analysiert:

4,014 mg Substanz ergaben 7,020 mg CO_2 und 1,462 mg H_2O
4,490 mg Substanz verbrauchten 2,25 ccm n/50 KJO_3

$C_8H_8O_4S$	Ber.	C 48,01 %	H 4,03 %	S 16,00 %
	Gef.	C 47,73 %	H 4,08 %	S 16,07 %

Diese Thiophencarbonsäureester waren gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schlecht löslich in Wasser und Petroläther. Am Vakuum sublimierten sie bei 60 - 80°. Die Indopheninreaktion gab keine typische Färbung. UV-Absorption (Produkt vom Smp. 128-9°): λ_{max} Alkohol bei 272 - 266 mμ (log ε = 4,18), starke Endabsorption 220 mμ (log ε = 4,55).

Darstellung von Thiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester als Vergleichsprodukt

Aus Acetonylaceton und Phosphorpentasulfid wurde auf bekanntem Wege in 50 %iger Ausbeute 2,5-Dimethylthiophen vom Sdp. 133-134,5° dargestellt. Indopheninprobe: Einige Tropfen des Destillates zu einer Lösung von Isatin in reiner konz. Schwefelsäure hinzugegeben, ergaben eine Dunkelrotfärbung.

Oxydation: 11,2 g 2,5-Dimethylthiophen (0,1 Mol) wurden durch heftiges Rühren in einer Lösung von 16 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser suspendiert und 63,2 g Kaliumpermanganat (0,41 Mol) (gelöst in 500 - 600 ccm Wasser) zugetropft. Die entfärbte Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Die aus dem Aetherauszug gewonnene Säure wurde zur Reinigung in verdünntem Ammoniak aufgenommen und wieder mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Ausbeute: 0,95 g = 5,2 % (in der Literatur wird keine Ausbeute angegeben). Veresterung: Die Säure wurde in absolutem Aether aufgenommen und mit Diazomethan versetzt. Der umkristallisierte Ester schmolz bei 147-8°. Indopheninreaktion: Keine typische Farbveränderung. UV-Absorption: λ_{max} Alkohol bei 270 - 278 mμ (log ε = 4,228).

Darstellung von Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester als Vergleichsprodukt

Aus α-Brompropionsäure und Natriumacetessigester dargestellte α-Methyllävulinsäure wurde mit Phosphortrisulfid zum 2,4-Dimethylthiophen umgesetzt (Sdp. : 136 - 7°).

Oxydation: 2 g Dimethylthiophen (0,018 Mol) wurde mit einer Lösung von 11,4 g Kaliumpermanganat (0,072 Mol) und 24 g Natriumhydroxyd in 800 ccm

Wasser einige Tage geschüttelt, wobei das Kaliumpermanganat vollständig verbraucht wurde. Aus der filtrierten und angesäuerten Lösung konnte beim Ausschütteln mit Aether ein saurer Anteil gewonnen werden, der in verdünntem Ammoniak aufgenommen und wieder ausgefällt wurde. Ausbeute: 0,35 g = 11%. Der Smp. war unscharf, ein Teil der Substanz schmolz bei 114°.

Das saure Rohprodukt wurde in Aether aufgenommen und mit Diazomethan versetzt. Aus dem öligen Veresterungsprodukt konnte durch Zugabe von Methanol 0,05 g des reinen Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylesters vom Smp. 120 - 121° auskristallisiert werden.

UV-Absorption: $\lambda_{max}^{Alkohol}$ bei 250 - 254 mμ (log ε = 3,812), starke Endabsorption 220 mμ log ε = 4,412.

Mischschmelzpunkte (Msmp.):

Substanz I: Reaktionsprodukt aus Acrylsäuremethylester und Schwefel Smp. = 126 - 127°

Substanz II: Thiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester Smp. = 147 - 148°

Substanz III: Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester Smp. = 120 - 121°

$Msmp._{I,II}$: 138 - 141° $Msmp._{I,III}$: 122 - 123°

$Msmp._{II,III}$: 133 - 137°

Gemisch der Thiophen-2,4 und 2,5-dicarbonsäuren

22 g des kristallinen Anteiles wurden mit 250 ccm 2n Natronlauge und 150 ccm Wasser auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt, wobei sich das kristalline Produkt vollständig löste. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert; es fiel ein weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Die erhaltene Säure kristallisierte in farblosen Blättchen vom Smp. 305 - 306° aus.

Titration: Die Säure wurde in Wasser gelöst und mit 0,1 n Natronlauge titriert. (Indikator: Phenolphthalein.)

0,0763 g Säure verbrauchten 8,9 ccm 0,1 n NaOH.

Säureäquivalent Gef. 86 ± 0,5 Ber. 86

Analyse:

4,002 mg Substanz ergaben 6,107 mg CO_2 und 0,921 mg H_2O.

$C_6H_4O_4S$	Ber.	C 41,87%	H 2,34%
	Gef.	C 41,64%	H 2,58%

Säurechlorid

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 16 g Säure (0,093 Mol) in 200 ccm Benzol suspendiert, 15,0 g Pyridin (0,186 Mol) hinzugegeben und zum Rückfluss erwärmt. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren eine Lösung von 13,8 ccm Thionylchlorid (0,19 Mol) in 30 ccm Benzol hinzugetropft. Nach 8 - 9-stündigem Kochen wurde die Lösung vom gebildeten Pyridinhydrochlorid abfiltriert, das Hydrochlorid noch mit 100 ccm Benzol extrahiert und die vereinigten benzolischen Lösungen eingedampft. Es blieb eine Flüssigkeit zurück die destilliert wurde.

Hauptfraktion Sdp. 145 - 147°/15 mm Hg. Beim Stehen trat Kristallisation ein (Nadeln). Smp. 28 - 30°. Ausbeute 15,4 g = 79%.

Oeliger Anteil

In einer ersten groben Destillation wurden aus 314 g Rohprodukt folgende Fraktionen erhalten:

Frakt.	Sdp.	mm Hg	Menge	
1	- 125°	13	35 g	gleichzeitige Sublimation
2	125 - 155°	13	185 g	
Rückstand			35-70 g	schwarze, spröde Masse, in Benzol löslich

Leichterflüchtiger Anteil

Aus dem mit Methanol verdünnten und filtrierten Rohprodukt wurde zuerst das Methanol abgedampft. Dabei entwichen ebenfalls noch leichtflüchtige Schwefelverbindungen, die aber nicht näher untersucht wurden. Das zurückbleibende Oel wurde in einem Claisenkolben destilliert. Anfangs gelang aber nur eine sehr rohe Trennung, die dadurch erschwert wurde, dass sich während der Destillation fortwährend feste Substanz ausschied. Nach mehrmaligem Fraktionieren in Vigreuxkolben konnten einigermassen einheitliche Fraktionen gewonnen werden.

Die Hauptfraktion des leichterflüchtigen Anteiles zeigte folgende physikalischen Daten: Sdp. 53 - 62°/10 mm Hg, Sdp. 153 - 159°/724 mm Hg, n_{20} 1,4660.

Mercaptanprüfung: Positiv. Die Flüssigkeit war in Natronlauge vollständig löslich. Nitroprussidnatriumprobe; typische Violettfärbung.

Verseifung: Eine Probe der Substanz wurde sauer mit Schwefelsäure und Eisessig verseift. Die saure Lösung wurde ausgeäthert und der Aetherauszug eingedampft. Es blieb ein Oel zurück, das sich nicht kristallisieren liess. Es wurde in Wasser aufgenommen, Jod hinzugegeben und geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Smp. 150 - 151°.

Hauptfraktion 2

Wie beim leichterflüchtigen Anteil wurde das Hauptprodukt wiederholt fraktioniert. Anfangs wurde die Destillation durch sublimierenden Schwefel und noch enthaltenen Thiophendicarbonsäureester erschwert. Nach mehrmaligem Fraktionieren in Vigreuxkolben zeigte der Hauptanteil folgende physikalischen Daten: Sdp. 142 - 158°/10 mm Hg, n_{20} 1,4940.

Oxydation zum Sulfon-β,β-dipropionsäure-dimethylester. Eine Probe dieser Hauptfraktion 2 wurde mit einer wässerigen mit Essigsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung versetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Ueberschuss an Kaliumpermanganat und der ausgeschiedene Braunstein wurden mit Bisulfit zerstört. Die farblose Lösung wurde ausgeäthert. Beim Abdampfen des Aethers blieb eine geringe Menge fester Rückstand zurück, der sich aus Alkohol umkristallisieren liess. Das Produkt kristallisierte in Nadeln vom Smp. 110 - 111°.

Analyse:

4,068 mg Substanz ergaben 6,000 mg CO_2 und 2,083 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_6S$	Ber.	C 40,35%	H 5,92%
	Gef.	C 40,25%	H 5,73%

Darstellung des Methyl-β-thiopropionat als Vergleichssubstanz: Auf bekanntem Wege (17) wurde Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Natriumacetat an Acrylsäuremethylester angelagert. Es wurde in 85%iger Ausbeute der Thioäther vom Sdp. 146 . 149°/10 mm Hg erhalten.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Sulfone zeigte keine Depression.

Reaktionsprodukte von Acrylsäureäthylester mit Schwefel

Analog der beschriebenen Reaktion von Acrylsäuremethylester wurde der Acrylsäureäthylester mit Schwefel bei einer Temperatur von 170 - 190° umge-

setzt. Das Reaktionsprodukt war ein dunkles Oel, das keinen kristallinen Anteil enthielt. Es liess sich am Vakuum destillieren. Entsprechend den Fraktionen des Reaktionsproduktes aus dem Methylester wurde nach mehrmaligem Destillieren eine leichterflüchtige Fraktion vom Sdp. 68 - 74°/20 mm Hg, n_{20} 1,4552 erhalten und eine Hauptfraktion vom Sdp. 160 - 175°/13 mm Hg, n_{20} 1,4890.

Die Hauptfraktion wurde nach der üblichen Methode mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der so gewonnene Sulfon-β,β-dipropionsäure-diäthylester kristallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Smp. 84 - 85°.

Reaktionsprodukte von Fumarsäuredimethylester mit Schwefel

In einem Dreihalskolben mit Rührwerk, Thermometer und 2 aufeinandergesetzten Rückflusskühlern (der untere mit Dampfheizung zur Verhinderung von Sublimation, der obere für Wasserkühlung) wurden 200 g Fumarsäuremethylester (1,4 Mol) und 45 g Schwefel (1,4 Mol) auf 180° erwärmt. Die Temperatur wurde während 14 - 16 Stunden auf 180 - 200° gehalten. Schwefelwasserstoff und andere sehr leichtflüchtige Verbindungen konnten im Laufe der Reaktion in fassbaren Mengen nicht festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt war ein dunkles, viskoses Oel mit einem unangenehmen Geruch von Schwefelverbindungen.

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wurde mit 100 - 200 ccm Methanol verdünnt und heiss filtriert. Ein Teil des Schwefelüberschusses wurde dadurch entfernt. Beim Erkalten des Filtrates schied sich ein kristalliner Anteil aus.

Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester

Der kristalline Anteil des Reaktionsproduktes wurde abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt enthielt anfangs noch etwas Schwefel, der durch mehrmaliges Umkristallisieren oder durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfernt wurde.

Ausbeute: 45 g = 0,014 Mol = 20%

Kristallform: Aus Alkohol grobe Nadeln, aus Benzol Prismen.

Smp. des Analysenpräparates : 124 - 125°.

Analyse:

3,885 mg Substanz ergaben 6,510 mg CO_2 und 1,360 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_8S$	Ber.	C 45,58%	H 3,83%	O 40,48%
	Gef.	C 45,73%	H 3,92%	O 40,49%

Verseifung

10 g Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester wurde mit 2 n Natronlauge 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester löste sich schon nach kurzer Zeit. Die verseifte Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die Thiophencarbonsäure ausfiel. Nach dem Erkalten der Lösung wurde abgeknutscht. Die Säure liess sich aus Wasser umkristallisieren. Sie wurde nach dem Behandeln mit Aktivkohle als weisse Kristallblättchen erhalten. Ausbeute = 7 g.
Titration: 0,300 g Säure verbrauchten 26,0 - 26,8 ccm 0,1 n NaOH (der Umschlag mit Phenolphthalein als Indikator war unscharf. Fehler: ± 0,5 ccm).
Säureäquivalent: Gef. 115 Ber. 65

Darstellung der freien Thiophentetracarbonsäure

Eine Lösung von 5 g des obigen sauren Alkalisalzes der Thiophentetracarbonsäure wurde mit einer Lösung von 18 g Silbernitrat versetzt. Dabei fiel das weisse Silbersalz aus. Das Gemisch wurde noch aufgekocht, dann abgekühlt und filtriert. Das Silbersalz wurde mit Wasser gut gewaschen, um es von Natriumnitrat zu befreien. Es wurde in verd. Salzsäure suspendiert, gekocht und die heisse Lösung vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert. Die Lösung wurde eingeengt, bis sich die Thiophentetracarbonsäure ausschied. Sie kristallisierte in farblosen Blättchen. Ausbeute = 2,7 g. Smp. 250° unter gleichzeitiger Zersetzung.
Titration (Phenolphthalein als Indikator): 0,1786 g Säure verbrauchten 27,0 ccm 0,1 n NaOH (Umschlag unscharf, Fehler ± 0,5 ccm).
Säureäquivalent: Gef. 65 ± 2 ber. 65
Analyse:

3,986 mg Substanz ergaben 5,456 mg CO_2 und 0,641 mg H_2O.

$C_8H_4O_8S$	Ber.	C 36,94%	H 1,55%
	Gef.	C 37,31%	H 1,78%

Anhydrid der Thiophen-3,4-dicarbonsäure

0,6 g des sauren Salzes der Thiophentetracarbonsäure wurden am Hochvakuum sublimiert. Ab 220° konnten als Sublimationsprodukt gut ausgebildete Prismen festgestellt werden. Es wurden 0,15 g Sublimat erhalten, während

0,32 g dunkler Rückstand zurückblieb. Das Sublimat selbst war nachträglich leicht sublimierbar bei 110°.

Leichter und in besserer Ausbeute verlief die Sublimation der freien Tetracarbonsäure. 0,5 g der freien Säure lieferten bei der vorsichtigen Sublimation bei 220° und nachfolgender Resublimation bei 120° 0,15 g des reinen Anhydrids der Thiophen-3,4-dicarbonsäure vom Smp. 141 - 142° (Lit. Smp. 145 - 146°). Das Anhydrid liess sich aus Benzol umkristallisieren.

Analyse:

4,054 mg Substanz ergaben 7,004 mg CO_2 und 0,607 mg H_2O.

$C_6H_2O_3S$	Ber.	C 46,77%	H 1,31%
	Gef.	C 46,95%	H 1,61%

Thiophen-3,4-dicarbonsäure

Das durch Sublimation erhaltene obige Anhydrid wurde in Wasser gegeben, gekocht und etwas eingedampft. Beim Abkühlen kristallisierte in weissen Nadeln die Thiophen-3,4-dicarbonsäure vom Smp. 225 - 227° (Lit. Smp. 230 - 231°) aus. UV-Absorption: Geringes Maximum bei λ^{H_2O} = 240 mμ (ε = 6200) und starke Endabsorption (Literaturwerte: $\lambda^{H_2O}_{max}$ = 240 mμ, ε = 6100; $\lambda^{H_2O}_{max}$ = 218 mμ, ε = 27300).

Oeliger Anteil

Nachdem der kristalline Anteil und der überschüssige Schwefel aus dem Reaktionsprodukt entfernt worden waren, blieb als Filtrat 180 g eines viskosen dunklen Oeles zurück. Es wurde im Hickmankolben am Hochvakuum destilliert:

Frakt.	Sdp.	mm Hg	Menge	
1	- 150°	0,015	12,7 g	Es sublimierten u.a. Schwefel und Fumarsäureester mit.
2	150 - 170°	0,02	108 g	
Rückstand			35 g	Braunes Harz

Die Destillation wurde durch mitsublimierende Substanzen erschwert. Es wurde versucht, durch Redestillation einheitliche Produkte zu erhalten. Dies gelang aber nicht, da die Fraktionen selbst nach mehrmaligem Destillieren noch grosse Siedebereiche aufwiesen.

Eine Hauptfraktion vom Sdp. 180 - 200°/o, 45 mm Hg wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Oxydation: 13 g der obigen Fraktion wurden mit etwas Eisessig verdünnt und vorsichtig mit einer wässerigen Lösung von 13 g Kaliumpermanganat unter Schütteln und Kühlen versetzt. Nach einigem Stehen wurde das Oxydationsgemisch mit verd. Schwefelsäure und Natriumbisulfit entfärbt. Beim Kühlen schied sich neben einem flockigen Niederschlag noch ein Oel aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Alkohol unter Behandlung mit Aktivkohle umkristallisiert. Es wurden 0,5 g des Sulfon-β,β-dibernsteinsäure-tetramethylesters (Ausbeute = 5%) vom Smp. 153 - 154° als Nadeln erhalten.

Analyse:

4,037 mg Substanz ergaben 6,045 mg CO_2 und 1,782 mg H_2O.

1,945 mg Substanz verbrauchten 0,62 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{18}O_{10}S$	Ber.	C 40,68%	H 5,12%	O 45,17%
	Gef.	C 40,86%	H 4,94%	O 45,34%

Reaktion von Fumarsäurediäthylester mit Schwefel

In gleicher Weise wie der Fumarsäuredimethylester wurde der -diäthylester mit Schwefel mehrere Stunden auf 190 - 200° erhitzt. Das obige Reaktionsprodukt wurde am Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptfraktion bei einer Temperatur von 162 - 188° bei 0,035 mm Hg überging. Bei der wiederholten Destillation veränderten sich die Produkte, sodass man keine einheitlichen Fraktionen erhielt. Die Reaktionsprodukte wurden nicht mehr weiter untersucht.

Reaktion von Crotonsäuremethylester mit Schwefel

In einem Drehautoklaven wurden 67 g Crotonsäuremethylester und 16 g Schwefel (0,67 und 0,5 Mol) während 20 Stunden auf 170 - 200° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt, ein dunkles Oel, wurde am Vakuum in einem Claisonkolben destilliert.

1. Fraktion: Sdp. bis 118°/10 mm Hg.

Hauptfraktion: Es wurde dreimal destilliert, wobei die Hauptmenge bei 140 - 150°/10 mm Hg überging.

Kristalliner Anteil

Aus der Hauptfraktion kristallisierte nach dem Verdünnen mit Methanol beim Kühlen in einer Ausbeute von 0,4 g = 0,6% ein Dimethyl-thiophen-dicarbonsäure-dimethylester aus. Dieser Ester wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 167°.

Analyse:

3,936 mg Substanz ergaben 7,623 mg CO_2 und 1,938 mg H_2O.

2,367 mg Substanz verbrauchten 4,93 mg n/50 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{12}O_4S$	Ber.	C 52,63%	H 5,30%	O 28,05%
	Gef.	C 52,85%	H 5,51%	O 27,74%

B) Darstellung von Thionessal-tetra-p-carbonsäure

Thionessal

1. Darstellung aus Stilben und Schwefel

25 g Stilben (0,14 Mol) (Smp. 123 - 124°) und 7,5 g Schwefel (0,23 Mol) wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr geschmolzen. Die Heizbadtemperatur wurde auf 240 - 250° gesteigert, wobei eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung festzustellen war. Nach 10-stündigem Erwärmen auf ca. 250° wurde das heisse Reaktionsprodukt auf ein Eisenblech gegossen. Es erstarrte zu einer glasigen, dunklen Masse.

Das pulverisierte Rohprodukt wurde zuerst zur Entfernung des Stilbens mit 300 ccm Alkohol ausgekocht und abfiltriert. Darauf wurde es in 150 ccm Benzol gelöst, mit 800 ccm Alkohol versetzt und mit Aktivkohle behandelt. Aus der erhaltenen Lösung kristallisierten 12,2 g Thionessal aus. Aus der Mutterlauge wurde nochmals 2,6 g gewonnen.

Ausbeute: 14,8 g = 0,038 Mol = 55%. Smp. 177 - 184°.

2. Darstellung aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienon

2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienon:

25 g Benzil (0,12 Mol) und 25 g Dibenzylketon (0,12 Mol) wurden in 500 ccm

Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden vorsichtig 6,25 ccm 25%iges äthanolisches Kaliumhydroxyd zugegeben. Unter Aufschäumen verfärbte sich die Lösung sofort rotschwarz. Nach kurzem Sieden fiel in schönen, schwarzglänzenden Kristallen das Tetraphenyl-cyclopentadienon aus, das nach dem Erkalten abgenutscht und mit Alkohol gewaschen wurde.

Ausbeute: 40 g = 0,104 = 87%

Das Produkt fiel direkt in reiner Form an vom Smp. 216 - 218° (Lit. Smp. 216 - 218°).

Thionessal:

68 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienon (0,177 Mol) und 14 g Schwefel (0,44 Mol) wurden in einem offenen weithalsigen Rundkolben im Graphitbade erwärmt. Bei 270° war eine Gasentwicklung festzustellen. Im Laufe von 15 - 30 Minuten wurde auf 350° erhitzt und bei der Erreichung dieser Temperatur abgebrochen. Das heisse Reaktionsprodukt wurde auf ein Eisenblech gegossen und nach dem Erstarren gepulvert. Es liess sich aus Benzol-Alkohol umkristallisieren. Nach dem Behandeln mit Aktivkohle wurde in einer

Ausbeute von 46,5 g = 0,12 Mol = 67%

sehr reines Thionessal vom Smp. 182 - 184° gewonnen.

p-Tetraacetyl-thionessal

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 40 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert. Unter Rühren wurde eine Lösung von 10 g Thionessal (0,0258 Mol) und 16,3 g Acetylchlorid (0,206 Mol) in 200 ccm Schwefelkohlenstoff während 30 Minuten zugetropft. Nach den ersten Tropfen färbte sich die Lösung unter Salzsäureentwicklung rot. Bei der weiteren Zugabe bildete sich eine dunkle Masse. Nachdem alles Thionessal und Acetylchlorid zugetropft war, wurde die Lösung noch 2 - 3 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf Rückflusstemperatur erwärmt.

Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedampft und die zurückbleibende, dunkle, harzartige Masse mit Eiswasser zersetzt. Die gebildete Acetylverbindung konnte als helles, festes Rohprodukt abgenutscht werden. Sie war sehr leicht löslich in Methylenchlorid, weniger in Alkohol. Nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Alkohol und Behandeln mit Aktivkohle wurde eine

Ausbeute von 12,8 g = 0,022 Mol = 85%
an Tetraacetyl-thionessal vom Smp. 240 - 243° erreicht.
Kristallform: Gelbliche, flache Prismen. Ein mehrmals umkristallisiertes Produkt vom Smp. 244 - 246° wurde analysiert.

3,133 mg Substanz verbrauchten 2,66 ccm n/50 n $Na_2S_2O_3$.

3,981 mg Substanz ergaben 11,328 mg CO_2 und 1,836 mg H_2O.

$C_{36}H_{28}O_4S$	Ber.	O 11,50%	C 77,68%	H 5,07%
	Gef.	O 11,32%	C 77,65%	H 5,16%

Derivate

Oxim: Nach der üblichen Methode zur Oximdarstellung wurde eine Mischung der Tetraacetylverbindung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid, Pyridin und Alkohol erwärmt. Nach kurzer Zeit fiel das Oxim als weisser Niederschlag aus. Es wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und in feinen Nadeln erhalten. Smp. unter Zersetzung, die Zersetzungstemperatur war von der Erhitzungsdauer abhängig.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Die Tetraacetylverbindung wurde mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in konz. Salzsäure und Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sofort ein roter Niederschlag ausfiel. Das gebildete Hydrazon war in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und wurde daher nicht weiter aufgearbeitet.

Oxydation zur Terephthalsäure

0,6 g Tetraacetyl-thionessal wurden in 20 - 30 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxyd versetzt (Chromtrioxydlösung: Das Chromtrioxyd wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit Eisessig verdünnt). Die Oxydationsmischung wurde zur Rückflusstemperatur erwärmt, wobei ein weisser Niederschlag nach kurzer Zeit entstand. Nach 4-stündigem Kochen wurde die Reaktionsmischung erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Es handelte sich hierbei um eine Säure mit einem Smp. über 350°. Ausbeute = 0,4 g. Die Säure wurde mit Diazomethan verestert. Der entstandene Ester schmolz bei 138 - 139°. Der Mischschmelzpunkt mit Terephthalsäuredimethylester wies keine Depression auf.

Tetrachloracetyl-thionessal

Die Chloracetylverbindung wurde in gleicher Weise wie das Tetraacetyl-thionessal dargestellt.

Zu einer Suspension von 25 g Aluminiumchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren eine Lösung von 6 g Thionessal (0,0154 Mol) und 7,5 g Chloracetylchlorid (0,066 Mol) in Schwefelkohlenstoff zugetropft. Nach 2 - 3-stündigem Kochen am Rückfluss war die Salzsäureentwicklung beendet. Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedampft und der Rückstand mit Eiswasser zersetzt. Das abfiltrierte Produkt konnte aus Methylenchlorid-Alkohol umkristallisiert werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren blieb der Smp. konstant auf 204 - 206°. Kristallform: Gelbliche, flache Prismen.

Analyse:

29,800 mg Substanz verbrauchten 8,6 ccm n/50 $AgNO_3$.

$C_{36}H_{24}O_4SCl_4$	Ber.	Cl 20,42%
	Gef.	Cl 20,46%

(Di- ev. Tri-)acetyl-thionessal

In gleicher Weise wie in den vorherigen Ansätzen wurde eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von 25 g Thionessal (0,0645 Mol) und 16,1 g (0,2 Mol) Acetylchlorid (es wurden also statt 4 Moläquivalent Acetylchlorid nur 3,1 verwendet) zu einer Suspension von 80 g Aluminiumchlorid in 300 ccm Schwefelkohlenstoff zugetropft. Das aufgearbeitete Produkt kristallisierte aus Methylenchlorid-Alkohol in langgestreckten Prismen (die Tetraacetylverbindung bildete im Vergleich dazu weniger langgestreckte Formen). Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz die Substanz bei 249 - 251°. Mit dem Tetraacetyl-thionessal zeigte der Mischschmelzpunkt eine starke Depression.

Analyse:

3,849 mg Substanz ergaben 11,360 mg CO_2 und 1,769 mg H_2O.

$C_{32}H_{24}O_2S$	Ber.	C 81,34%	H 5,12%
$C_{34}H_{26}O_3S$	Ber.	C 79,5 %	H 5,10%
	Gef.	C 80,54%	H 5,14%

Thionessal-tetra-p-carbonsäure

In einem 500 ccm weithalsigen Rundkolben wurde eine Lösung von 4 g Tetra-acetyl-thionessal (0,0072 Mol) in 200 ccm Dioxan auf dem Wasserbade auf 50 - 60° erwärmt. Unter Rühren wurde eine frisch zubereitete Natriumhypochlorit-Lösung während einer halben Stunde zugetropft, wobei die Temperatur im Kolben auf 50 - 60° gehalten wurde. - Die Natriumhypochlorit-Lösung stellte man folgendermassen her: 10,5 g Natriumhydroxyd (0,262 Mol) wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst, mit Eis auf ein Volumen von 200 ccm verdünnt und bei einer Temperatur von unter 0° Chlor bis zur Neutralisation eingeleitet. Die neutrale Lösung wurde mit 2 g Natriumhydroxyd wieder alkalisch gemacht. - Bei der Zugabe der ersten Tropfen der Hypochlorit-Lösung trat eine starke Trübung ein, die mit mehr Hypochlorit aber wieder vollständig verschwand. Während der Reaktion wurde nach der Isonitrilprobe mit Anilin auf Chloroform geprüft, wobei ein deutlicher Isonitrilgeruch feststellbar war. Die klare, gelbe Reaktionslösung wurde noch eine weitere Stunde auf 50 - 60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion versetzte man die erkaltete Lösung mit 2 g in Wasser gelöstem Natriumbisulfit und filtrierte. Die filtrierte Lösung wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure angesäuert; die gebildete Säure fiel dabei als voluminöser Niederschlag aus. Sie wurde abgenutscht, in 2 n Natronlauge gelöst und wieder mit konz. Salzsäure ausgefällt und abgenutscht. Nach dem Trocknen wurde folgende Ausbeute erhalten:

Ausbeute = 3,9 g = 95% Rohprodukt

Das Rohprodukt wurde aus 150 - 250 ccm Eisessig umkristallisiert, wobei es in feinen schwach gelblichen Nadeln auskristallisierte, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol gut löslich waren.

Titration: Eine Probe der umkristallisierten Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert:

0,0622 ccm Säure verbrauchten 4,3 ccm 0,1 n NaOH.

Säureäquivalent: Gef. 144 ± 2 Ber. 141

Der Smp. der Säure liess sich nur sehr ungenau bestimmen. Bei 246 - 260° war ein Sintern festzustellen.

Thionessal-tetra-p-carbonsäure-tetramethylester

Obige Säure wurde in absoluten Aether gegeben und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der Aether wurde abgedampft. Der Rückstand konnte aus Methylenchlorid-Alkohol umkristal-

lisiert werden. Der Thionessal-tetra-p-carbonsäure-tetramethylester kristallisierte in frablosen Prismen vom Smp. 193 - 194°.

Analyse:

4,015 mg Substanz ergaben 10,244 mg CO_2 und 1,635 mg H_2O.

5,148 mg Substanz verbrauchten 0,81 ccm n/50 KJO_3

$C_{36}H_{28}O_8S$	Ber.	C 69,67%	H 4,55%	S 5,16%
	Gef.	C 69,63%	H 4,56%	S 5,04%

Säurechlorid

5 g Thionessal-tetra-p-carbonsäure wurden in 50 ccm Thionylchlorid auf Rückflusstemperatur erwärmt (es kann auch um die Reaktion zu beschleunigen eine Messerspitze Phosphorpentachlorid zugesetzt werden). Nach ca. 30 - 60 Minuten war die Säure vollständig gelöst. Nach 2-stündigem Kochen wurde abgebrochen und das Thionylchlorid am Vakuum abgedampft. Das gebildete Säurechlorid blieb als schaumige Masse zurück, die sich sehr gut in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löste. Versuche zur Kristallisation gelangen nicht, ebenfalls war es auch nicht möglich zu destillieren.

Umsetzung mit Methanol: Aus 0,5 g Säure dargestelltes Säurechlorid wurde mit 15 ccm Methanol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde das Methanol am Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde aus Methylenchlorid-Alkohol umkristallisiert, wobei 0,3 g Tetramethylester vom Smp. 191 - 192° erhalten wurden.

Thionessal-tetra-p-carbonsäure-tetraäthylester

In gleicher Weise wie mit Methanol wurde das Säurechlorid der Thionessal-tetra-p-carbonsäure mit absolutem Aethanol versetzt. Der gebildete Ester wurde aus Aethanol umkristallisiert. Smp. 153 - 155°.

Analyse:

3,711 mg Substanz ergaben 9,626 mg CO_2 und 1,771 mg H_2O.

$C_{40}H_{36}O_8S$	Ber.	C 70,99%	H 5,36%
	Gef.	C 70,79%	H 5,34%

Oxydation des (Di- ev. Tri-)acetyl-thionessal

16 g des Di- ev. Tri-acetyl-thionessals wurden in 400 ccm Dioxan gelöst. Bei einer Temperatur von 60 - 70° wurden unter Rühren eine frisch zubereitete Natriumhypochlorit-Lösung (hergestellt aus der Neutralisation von 41,5 g Natriumhydroxyd in 600 ccm Eiswasser mit Chlor und wieder alkalische gemacht mit 7,7 g Natriumhydroxyd) im Laufe von 30 Minuten zu der Dioxanlösung zugetropft. Die klare, gelbe Oxydationslösung wurde weitere 30 Minuten auf 60° gehalten, dann mit Natriumbisulfit der Ueberschuss an Hypochlorit zerstört und die Lösung mit 100 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Es fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Im Gegensatz zur Tetracarbonsäure löste sich dieses Oxydationsprodukt nicht mehr in verdünnter Natronlauge.

Beim Umkristallisieren aus Eisessig (es waren 1000 bis 1500 ccm nötig) kristallisierte das Oxydationsprodukt in feinen weissen Nadeln aus. Der Smp. lag über 330°.

Ausbeute: 12 g (auf Dicarbonsäure bezogen = 75%)

Titration: Eine Probe der Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge auf den Phenophthalein-Umschlag titriert.

0,1776 g Säure verbrauchten 7,55 ccm 0,1 n NaOH.

Säureäquivalent: Gef. 235,5 ± 2 (Ber. für Dicarbonsäure = 236)

Thionessal-dicarbonsäure-dimethylester

In gleicher Weise wie aus der Tetracarbonsäure wurde das Säurechlorid der Dicarbonsäure durch Kochen in Thionylchlorid dargestellt. Es bildete sich ebenfalls nach dem Abdampfen des Thionylchlorides eine schaumige Masse. Sie wurde in wenig Benzol gelöst und mit absolutem Methanol versetzt. Nach einigem Stehen wurde am Vakuum eingedampft. Der Rückstand konnte aus Methylenchlorid-Alkohol umkristallisiert werden. Der reine Thionessal-dicarbonsäure-dimethylester kristallisierte in langgestreckten Prismen vom Smp. 204 - 206°.

Analyse:

3,384 mg Substanz verbrauchten 3,27 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$.

$C_{32}H_{24}O_4S$ Ber. O 12,72% Gef. O 12,88%

C) Amide aus Aminoanthrachinonen und Thiophencarbonsäurechloriden

Eine ausführliche Versuchsbeschreibung wird nur im Beispiel 1) bei der Kondensation von 1-Amino-anthrachinon mit Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäure-dichlorid gegeben. Alle folgenden Versuche wurden analog ausgeführt.

Kondensation von Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäure-dichlorid mit

1. 1-Aminoanthrachinon (I)

4, 464 g Amin (I) wurden in einem Rundkolben mit Schliffkühler in 80 ccm heissem Nitrobenzol gelöst und mit 2, 09 g Thiophen-2, 4-(2, 5)-dicarbonsäure-dichlorid (0, 01 Mol), das in wenig Nitrobenzol gelöst war, versetzt. Es trat sofort Salzsäureentwicklung ein, und ein schwerer lösliches Kondensationsprodukt begann sich auszuscheiden. Nach 30 - 60-minütigem Erwärmen auf 150 - 200° entwich keine Salzsäure mehr, worauf man abkühlen liess. Die kalte Lösung wurde abgenutscht und der erhaltene Farbstoff in der Nutsche mehrmals mit Alkohol gewaschen, um das Nitrobenzol zu entfernen.

Nachbehandlung: Der trockene Farbstoff wurde unter Rühren in ca. 100 ccm konz. Schwefelsäure gestreut. Die Schwefelsäurelösung wurde durch Glaswatte filtriert und auf Eiswasser gegossen. Den ausgefällten Farbstoff filtrierte man ab. Nachdem er mit viel Wasser neutral gewaschen war, wurde er in 40 ccm 8%iger Natriumhypochloritlösung kurz auf 80° erwärmt und wieder filtriert und neutral gewaschen. Der so gewonnene pastenförmige Farbstoff (Konzentration: ca. 10%ige Paste) wurde zur coloristischen Prüfung eingesandt.

Farbstoff: Der Farbstoff wurde nach der üblichen Methode verküpt und auf Baumwolle gefärbt. Ziehvermögen: Gut, am besten bei 30°. Aussehen des Farbpulvers: Gelborange. Aussehen der Färbung: Kräftiges Hellgelb. Küpenfarbe: Violettbraun. Farbe in konz. Schwefelsäure: Rot. Echtheiten siehe theoret. Teil.

2. 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (II)

Ansatz: 4, 13 g Amin (II) (0, 015 Mol), 1, 56 g Säurechlorid (0, 0075 Mol), 80 ccm Nitrobenzol.

Farbstoff: Ziehvermögen: Am besten bei 30°. Aussehen des Farbpulvers: Rotorange. Aussehen der Färbung: Sattgelb. Küpenfarbe: Violettbraun. Farbe in konz. Schwefelsäure: Dunkelrot. Echtheiten siehe theoret. Teil.

3. 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (III)

Ansatz: 4,13 g Amin (III) (0,015 Mol), 1,56 g Säurechlorid (0,0075 Mol), 200 ccm Nitrobenzol.

Farbstoff: Ziehvermögen: Am besten bei 50°. Aussehen des Farbpulvers: Violettbraun. Aussehen der Färbung: Rotbraun. Küpenfarbe: Blaubordeaux. Farbe in konz. Schwefelsäure: Weinrot. Echtheiten siehe theoret. Teil.

4. Indanthren-Türkisblau 3 GK (IV)

Ansatz: 4,09 g Amin (IV) (0,01 Mol), 1,045 g Säurechlorid (0,005 Mol), 400 ccm Nitrobenzol.

Farbstoff: Ziehvermögen am besten bei 60°. Aussehen des Farbpulvers: Blau. Aussehen der Färbung: Blau. Küpenfarbe: Violett. Farbe in konz. Schwefelsäure: Braunrot. Echtheiten siehe theoret. Teil.

5. 4-Amino-1,2-o-chlorphenyl-anthrimidazol (V)

Ansatz: 3,74 g Amin (V) (0,01 Mol), 1,045 g Säurechlorid (0,005 Mol), 400 ccm Nitrobenzol.

Farbstoff: Ziehvermögen am besten bei 60°. Aussehen des Farbpulvers: Braun. Aussehen der Färbung: Rotbraun. Küpenfarbe: Braunbordeaux. Farbe in konz. Schwefelsäure: Gelbbraun. Echtheiten siehe theoret. Teil.

Kondensationen von Thionessal-tetra-p-carbonsäurechlorid mit Aminoanthrachinonen

Die Kondensationen wurden analog zu den beschriebenen Versuchen mit Thiophendicarbonsäurechloriden durchgeführt. Statt Nitrobenzol wurde auch o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Das Säurechlorid wurde jeweils frisch dargestellt und in Dichlorbenzol oder Nitrobenzol gelöst.

Kondensationen mit:

1. 1-Aminoanthrachinon (I)

Ansatz: 3,98 g Amin (I) (0,0178 Mol), aus 2,5 g Säure dargestelltes Säurechlorid (0,0044 Mol), 50 - 100 ccm Dichlorbenzol. Der Farbstoff war in 50 - 100 ccm Dichlorbenzol löslich.

Farbstoff: Ziehvermögen am besten mit viel Natronlauge bei 50 - 60°. Aussehen des Farbpulvers: Gelbbraun. Aussehen der Färbung: Kräftiges, grünstichiges Gelb. Küpenfarbe: Bordeaux. Farbe in konz. Schwefelsäure: Braunrot. Echtheiten siehe theoret. Teil.

2. 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (II)

Ansatz: 6,06 g Amin (II) (0,0178 Mol), aus 2,5 g Säure dargestelltes Säurechlorid (0,0044 Mol), 50 - 100 ccm Dichlorbenzol. Der Farbstoff war nicht mehr löslich im Dichlorbenzol.

Farbstoff: Ziehvermögen am besten mit viel Natronlauge bei 50 - 60°. Aussehen des Farbpulvers: Rot. Aussehen der Färbung: Sattgelb. Küpenfarbe: Bordeaux. Farbe in konz. Schwefelsäure: Rotbraun. Echtheiten siehe theoret. Teil.

3. Indanthren-Türkisblau 3 GK (III)

Ansatz: 4,35 g Amin (III) (0,0107 Mol), aus 1,5 g Säure dargestelltes Säurechlorid (0,002 Mol), 300 - 400 ccm Nitrobenzol.

Farbstoff: Aussehen des Farbpulvers: Blau. Aussehen der Färbung: Blau. Küpenfarbe: Violett. Farbe in konz. Schwefelsäure: Braunrot.

* * *

Die in dieser Arbeit enthaltenen Analysen wurden im Mikrolaboratorium der technisch-chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt. Ich möchte hiermit dem Leiter des Mikrolaboratoriums, Herrn J. SCHNELLER, für seine zuverlässige und gewissenhafte Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von aliphatischen, α,β-ungesättigten Säureestern mit Schwefel bei höheren Temperaturen untersucht. Mit Hilfe der Methylester dieser Säuren gelang es, Thiophencarbonsäureester zu isolieren.

Aus Acrylsäuremethylester und Schwefel wurde in 9%iger Ausbeute ein Gemisch von 2, 4- und 2, 5-Thiophendicarbonsäuredimethylester erhalten.

Fumarsäuredimethylester und Schwefel lieferten in einer Ausbeute von 20% Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester.

Aus dem Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester konnte die unbekannte Thiophentetracarbonsäure dargestellt werden. Bei der Sublimation dieser Säure wurde festgestellt, dass sich unter Decarboxylierung das Anhydrid der Thiophen-3, 4-dicarbonsäure bildete.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine neue Synthese der Thionessal-tetra-p-carbonsäure ausgearbeitet. In einer ersten Stufe konnte durch eine Friedel-Crafts'sche Reaktion aus Thionessal und Acetylchlorid das unbekannte Tetra-(p-acetyl)-thionessal erhalten werden. Die Acetylverbindung wurde in einer modifizierten Haloform-Reaktion mit Natriumhypochlorit zur Thionessal-tetra-p-carbonsäure oxydiert. Als weitere unbekannte Derivate des Thionessals wurden dargestellt: Das Tetra-p-chloracetyl-thionessal, sowie der Methyl- und Aethylester der Thionessal-tetra-p-carbonsäure.

Durch Kondensation der Säurechloride des Gemisches der Thiophen-2, 4 und 2, 5-dicarbonsäuren und der Thionessal-tetra-p-carbonsäure mit Aminoanthrachinonen wurden Acylaminoanthrachinonfarbstoffe dargestellt. Die Echtheitsprüfung dieser Farbstoffe entsprachen denen der ähnlich gebauten bekannten Aminoanthrachinonfarbstoffe mit aromatischem Acylsystem.

Lebenslauf

Ich wurde am 24. März 1930 als Sohn des Alfred von der Crone von Lüdenscheid, Westfalen, und der Luise geb. Remscheid in St. Gallen geboren.

Meine Schulzeit verbrachte ich in St. Margrethen. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule trat ich in die Kantonsschule St. Gallen ein, wo ich im Herbst 1949 die Maturitätsprüfung (Typus C) ablegte.

Ein Jahr später 1950, begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, welches ich im Frühjahr 1954 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers abschloss.

Anschliessend arbeitete ich im Laboratorium für organisch-chemische Technologie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hopff, wobei die vorliegende Arbeit entstand.