



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 653 046 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 09 B 7/10
C 09 B 67/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 2549/82

⑳ Anmeldungsdatum: 26.04.1982

㉓ Priorität(en): 29.04.1981 DE 3117055

㉔ Patent erteilt: 13.12.1985

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 13.12.1985

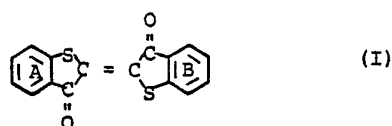
㉗ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉘ Erfinder:
Schütze, Detlef-Ingo, Bergisch Gladbach 2 (DE)
Schmitz, Reinold, Odenthal (DE)
Wunderlich, Klaus, Leverkusen (DE)

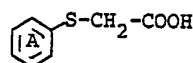
㉙ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

㉚ Verfahren zur Herstellung von Thioindigo-Verbindungen.

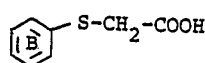
㉛ Thioindigo-Verbindungen der Formel



in der A und B gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Benzolringe oder Benzolringe, an die weitere carbo- und heterocyclische Ringe annelliert sein können, werden erhalten, indem man Verbindungen der Formel



(IIa) und

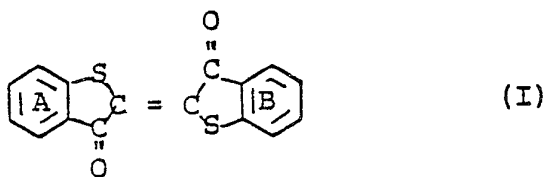


(IIb)

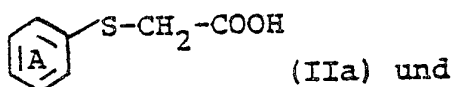
in denen A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen, in einem Gemisch aus Chlorsulfonsäure und einem weiteren Halogenid einer anorganischen Säure umgesetzt und den Ansatz auf die Verbindungen der Formel (I) hin aufarbeitet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Thioindigo-Verbindungen der Formel



in der A und B gleiche oder verschiedene gegebenenfalls substituierte Benzolringe oder Benzolringe, an die weitere carbo- und heterocyclische Ringe anellierte sein können, bezeichnen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



in denen A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen, in einem Gemisch aus Chlorsulfonsäure und einem weiteren Halogenid einer anorganischen Säure umgesetzt und den Ansatz auf die Verbindungen der Formel (I) hin aufarbeitet.

2. Verfahren gemäss dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurehalogenid ein Halogenid einer schwefelhaltigen anorganischen Säure verwendet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurehalogenid ein Halogenid einer phosphorhaltigen anorganischen Säure verwendet.

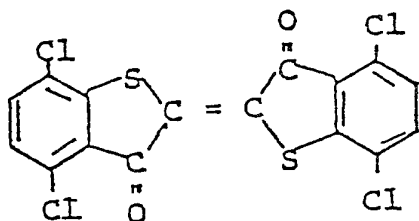
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenid einer anorganischen Säure Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxchlorid, Phosphor-V-chlorid, Phosphor-III-chlorid oder Dischwefeldichlorid einsetzt.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man für 1 Mol Arylthioglykolsäure 5 bis 30 Mol Chlorsulfonsäure und 0,5 bis 3 Mol eines Halogenids einer anorganischen Säure einsetzt.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei -10°C bis $+35^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei 0°C bis $+10^{\circ}\text{C}$, durchführt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Reaktionsprodukt, welches noch 3-Hydroxy-1-thionaphthen enthält, zusätzlich oxydiert.

8. Verfahren zur Herstellung von



gemäss den Ansprüchen 1 bis 7.

9. Verfahren zur Herstellung eines Präparates, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach den Verfahren gemäss den Ansprüchen 1-7 erhaltene Thioindigo-Derivat mit Natrium-dithionit in seine Leukoverbindung überführt, ein oberflächenaktives Mittel in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Pigment zusetzt, erneut mit Luft oxydiert

und durch Ansäuern das Pigment mit dem oberflächenaktiven Mittel belegt.

5

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Thioindigo-Verbindungen durch Umsetzung von Aryl-thioglykolsäuren in einem Reaktionsgemisch bestehend aus Chlorsulfonsäure und einem Halogenid einer weiteren anorganischen Säure, wie beispielsweise Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxchlorid, Phosphor-V-chlorid, Phosphor-III-chlorid, Dischwefeldichlorid, o.ä., bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10°C und $+35^{\circ}\text{C}$.

Das entstehende Reaktionsprodukt kann gegebenenfalls anschliessend in an sich bekannter Weise oxidiert werden. Verfahren zur Herstellung von Thioindigo-Verbindungen in Chlorsulfonsäure sind seit Jahrzehnten bekannt. Bereits in der deutschen Patentschrift 241 910 werden symmetrische Thioindigo-Verbindungen durch Umsetzung von substituierten Aryl-thioglykolsäuren mit Chlorsulfonsäure bei 35°C erhalten.

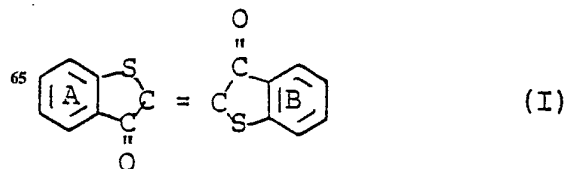
In einem weiteren Verfahren, beschrieben in der DE-OS 2'457'703, wird 2,5-Dichlorphenyl-thioglykolsäure in Chlorsulfonsäure umgesetzt und das entstandene Reaktionsprodukt anschliessend mit Luft vollständig zu 4,4', 7,7'-Tetrachlorthioindigo oxidiert.

Auch in der russischen Patentschrift 327 218 (referiert in der DE-OS 2'457'703) wird beispielsweise 2,5-Dichlorphenyl-thioglykolsäure mit Chlorsulfonsäure nur bis zur Stufe des 3-Hydroxy-4,7-dichlor-1-thionaphthen umgesetzt. Dieses Zwischenprodukt wird isoliert und mit Natriumpolysulfid zum Tetrachlor-thioindigo oxidiert.

Ferner ist das Verfahren der deutschen Patentschrift 243 087 bekannt, nach dem Arylthioglykolsäuren in Chlorsulfonsäure umgesetzt werden. Zur vollständigen Umsetzung zu den Thioindigo-Verbindungen wird beispielsweise Nitrobenzol zugesetzt.

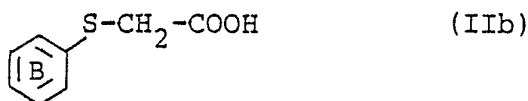
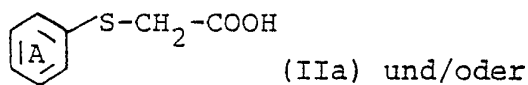
Ausserdem sind Verfahren beschrieben (deutsche Patentschrift 246 265 sowie 248 264), nach denen symmetrisch substituierte Thioindigo-Derivate durch Umsetzung von substituierten Aryl-thioglykolsäuren in Monohydrat oder konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Der Nachteil aller dieser Verfahren besteht darin, dass sie infolge von Nebenreaktionen zu uneinheitlichen Produkten führen und daher nur beschränkt anwendbar sind. Ausserdem werden zum Teil nur ungenügende Ausbeuten erreicht.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man Thioindigo und dessen Derivate in sehr guten Ausbeuten und mit hohem Reinheitsgrad erhält, wenn man Arylthioglykolsäuren in einem Gemisch aus Chlorsulfonsäure und einem Halogenid einer anorganischen Säure, vorzugsweise einem Halogenid einer schwefel- oder phosphorhaltigen anorganischen Säure, beispielsweise Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxichlorid, Phosphor-V-chlorid, Phosphor-III-chlorid, Dischwefeldichlorid, o.ä., umsetzt. Das entstandene Reaktionsprodukt wird isoliert und kann gegebenenfalls in an sich bekannter Weise oxidiert und auf die zu erwartenden Thioindigo-Derivate hin aufgearbeitet werden. Die erfindungsgemäss erhältlichen Thioindigo-Verbindungen werden durch die Formel



wiedergegeben, in der A und B gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Benzolringe oder Benzolringe, an die weitere carbo- oder heterocyclische Ringe annelliert sein können, bezeichnen.

Zu ihrer Herstellung geht man von Verbindungen der Formeln



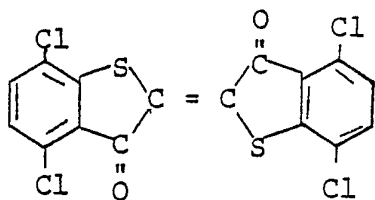
in denen A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen aus und setzt sie in einem Gemisch aus Chlorsulfonsäure und einem weiteren Halogenid einer anorganischen Säure um.

Durch geeignete Wahl des Säurehalogenids und der Reaktionsdauer kann entweder direkt das jeweilige Thioindigo-Derivat, das entsprechende 3-Hydroxy-1-thionaphthen-Derivat oder aber ein Gemisch bestehend aus dem Thioindigo-Derivat und dem entsprechenden 3-Hydroxy-1-thionaphthen-Derivat erhalten werden. Die beiden letzteren können dann in an sich bekannter Weise vollständig oxidiert werden (siehe z.B. auch DE-OS 2'457'703). Der erfindungsgemäss erhaltene Ansatz wird auf die Verbindung der Formel (I) hin aufgearbeitet.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), bei denen A und B Benzolringe bezeichnen, die unsubstituiert oder die 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Reihe Halogen, Nitro, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylmercapto, -COR, wobei R für Alkyl, Aryl, Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Amino steht, tragen oder aber auch zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), bei denen an die gegebenenfalls 1 oder 2 Substituenten tragenden Ringe A und B ein carbocyclischer oder heterocyclischer-aromatischer Ring angegliedert ist.

Besonders glatt lassen sich solche Verbindungen der Formel (I) herstellen, bei denen die Ringe A und B 1, 2, 3, oder 4 Substituenten aus der Reihe Chlor, Brom, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy tragen oder bei denen die Benzolringe A und B Teil eines α - oder β -Naphthylringes sind.

Besonderes Interesse verdient das neue Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorthioindigo der Struktur



Die zur Durchführung des Verfahrens eingesetzten Ausgangsverbindungen der Formeln (IIa) und (IIb) sind literaturbekannt oder lassen sich analog zu literaturbekannten Arbeitsweisen herstellen.

Die Mengen und das Mischungsverhältnis an Chlorsulfonsäure und dem Halogenid einer anorganischen Säure können in weiten Bereichen variiert werden.

Z.B. kommen auf 1 Mol Arylthioglykolsäure 5-30 Mol Chlorsulfonsäure, vorzugsweise 10-25 Mol und 0,5-3 Mol des einzusetzenden Säurehalogenids, vorzugsweise 1-2,5 Mol zur Anwendung.

Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich im Bereich von

-10°C bis +35°C, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis +10°C.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens geht man so vor, dass man die Arylthioglykolsäure bei der angegebenen Reaktionstemperatur in das Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Säurehalogenid einträgt.

Je nach Art der Arylthioglykolsäure werden dann Reaktionszeiten gewählt, die in der Regel zwischen 2 und 20 Stunden betragen. Das Reaktionsgemisch kann anschliessend auf Eiswasser gegeben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Das wasserfeuchte isolierte Produkt kann nun je nach den angewendeten Reaktionsbedingungen aus

1. dem reinen Thioindigo-Derivat,
2. einem Gemisch aus dem Thioindigo-Derivat und dem entsprechenden 3-Hydroxy-1-thionaphthen oder
3. aus dem reinen 3-Hydroxy-1-thionaphthen-Derivat (vorzugsweise bei Verwendung von Chlorsulfonsäure und Phosphor-III-chlorid) bestehen.

Im ersten Fall kann das erhaltene Produkt nach Isolierung und Trocknung direkt als Küpenfarbstoff oder Pigment verwendet werden.

Enthält das Produkt dagegen noch 3-Hydroxy-1-thionaphthen (Fall 2 und 3), so kann es anschliessend direkt in Wasser, das durch Zusatz von Basen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Soda, Ammoniak, Bariumhydroxid, alkalisch gestellt worden ist, angeschlagen und oxidiert werden.

Bevorzugt arbeitet man bei einem pH zwischen 9 und 14. Die Oxidation kann dabei mit Sauerstoff, Sauerstoff enthaltenden Gasen, z.B. Luft, Kaliumdichromat, Natriumpoly-sulfid, komplexen Eisen-II-salzen, Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat oder anderen Oxidationsmitteln durchgeführt werden.

Neben Wasser kann die Oxidation auch in wässrig-organischer Phase, wie Wasser-Pyridin, Wasser-Ethoxyethanol, Wasser-Ethanol, Wasser-Diethylenglykolmonoethylether oder ähnlichen, durchgeführt werden.

Die Temperaturen liegen dabei im allgemeinen zwischen 10°C und dem Siedepunkt des Gemisches, vorzugsweise bei 50°C bis 100°C.

Wird z.B. mit Sauerstoff oder Luft oxidiert, können Katalysatoren, wie Metallsalze, -oxide, -hydroxide zur Beschleunigung der Oxidationsreaktion Verwendung finden, die als Metall ein Übergangsmetall enthalten, beispielsweise Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen.

Nach beendeter Oxidation, deren Verlauf anhand der Abnahme des Zwischenproduktes 3-Hydroxy-1-thionaphthen z.B. chromatographisch oder durch Messung des Redox-potentials verfolgt werden kann, kann das Reaktionsprodukt in üblicher Weise durch Absaugen und Waschen des Filtergutes mit Wasser isoliert werden.

Im Falle von Pigmenten kann zur Erzielung optimaler Pigmenteigenschaften das Reaktionsgemisch während der Oxidation oder danach unter Zusatz eines Emulgators oder Dispergiermittels gerührt werden.

Diese zweite Reaktionsvariante, d.h. Isolierung eines Reaktionsgemisches aus dem Thioindigo-Derivat und dem entsprechenden 3-Hydroxy-1-thionaphthen mit bevorzugter anschliessender Oxidation ist daher auch insbesondere zur Herstellung von Thioindigo-Verbindungen mit Pigmenteigenschaften, wie beispielsweise Tetrachlor-thioindigo geeignet.

Eine weitere bevorzugte Verfahrensvariante zur Herstellung von Thioindigo-Pigmenten, die sich besonders zum Massefärben von Kunststoffen, wie beispielsweise PVC, Polyacrylnitril, Polypropylen, Polyethylen oder Cellulosederivaten eignen, besteht darin, dass man nach beendeter Luft-

oxidation durch Zusatz von Natriumdithionit das Thioindigo-Derivat in seine Leukoverbindung überführt, diese gegebenenfalls isoliert, erneut in Wasser unter Zusatz von Natronlauge suspendiert, gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel zusetzt und erneut mit Luft oxidiert. Anschliessend kann zur Belegung des Pigments mit dem oberflächenaktiven Mittel angesäuert, das Pigment isoliert und getrocknet werden.

Als oberflächenaktive Mittel können beispielsweise Abietinsäure bzw. Abietinsäurederivate, Kolophonium und seine Derivate C₁₃- bis C₁₈-Paraffindisulfonsäuren, o.ä., verwendet werden.

Die Menge an diesen Mitteln beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pigment.

Die auf diesem Weg erhaltenen Pigmente zeichnen sich durch hohe Farbstärke, sehr gute Dispergierbarkeit und ein hohes Echtheitsniveau aus.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Thioindigo-Verbindungen können als Farbstoffe für die verschiedensten Anwendungsgebiete und Substrate Verwendung finden.

Insbesondere die halogensubstituierten Thioindigo-Derivate stellen farbstarke, brillante Pigmente mit ausgezeichneten Echtheiten dar, wobei die wertvollen Pigmenteigenschaften dieser Produkte zwar auch durch nachträgliche Formierungsmethoden erzielt werden können, jedoch werden nach diesem neuen Verfahren bereits direkt Pigmente von hoher Reinheit und ausgezeichneten coloristischen Pigmenteigenschaften erhalten.

Besonders eignen sich die erhältlichen Farbstoffe auch als Küpenfarbstoffe zum Färben von Baumwolle.

Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet es, in glatter Reaktion und mit hohen Ausbeuten zu Thioindigo-Verbindungen von hohem Reinheitsgrad zu gelangen.

Beispiel 1

In eine Mischung von 250 ml Chlorsulfonsäure und 30 ml Thionylchlorid werden bei 0°C 50 g 2.5-Dichlorphenylthioglykolsäure eingetragen. Anschliessend wird der Ansatz bei 0°C 5 Stunden gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in 1250 ml Eiswasser eingetragen, 30 Minuten verrührt, abgesaugt und kongoneutral gewaschen.

Der feuchte Presskuchen, der sich aus einer Mischung von 4.4', 7.7'-Tetrachlorthioindigo und 4.7-Dichlor-3-hydroxythionaphthen zusammensetzt, wird dann in 310 ml Wasser angeschlagen und mit 62 g 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Nach Zugabe von 4,2 g krist. Eisen-III-chlorid wird bei 80°C unter Durchleiten von ca. 20 l Luft/Stunde in ca. 6 Stunden oxidiert. Danach wird auf 60°C abgekühlt, mit 76 ml 35%iger Salzsäure angesäuert, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 37,7 g (82,4% der Theorie) eines rotvioletten Pulvers. Es stellt ein sehr farbstarkes Pigment dar, das beim Einfärben von Einbrennlacken einen sehr gut fliessfähigen Lack ergibt.

Beispiel 2

Man verfährt analog Beispiel 1, setzt jedoch, nachdem 6 Stunden mit Luft oxidiert worden ist, direkt 24 g Natriumdithionit zu und rührt eine Stunde bei 60°C. Anschliessend wird die entstandene Leukoverbindung des Tetrachlorthioindigos abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Der feuchte Presskuchen wird dann in 1000 ml Wasser, das mit 62 g 50%iger Natronlauge versetzt wurde, suspendiert. Danach werden 4 g Abietinsäure zugesetzt und bei 75–80°C mit Luft innerhalb von ca. 5 Stunden reoxidiert. Anschliessend wird mit 94 ml Salzsäure angesäuert, ½ Stunde bei 70°C

gerührt, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 38,9 g eines rotvioletten Pulvers, das beispielsweise in PVC sehr gut dispergierbar ist und hohe Farbstärke und Brillanz besitzt.

Beispiel 3

25 g 2.5-Dichlorphenylthioglykolsäure werden bei 5°C in eine Mischung von 120 ml Chlorsulfonsäure und 20 ml Sulfurylchlorid eingetragen. Danach wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei 5°C gerührt. Anschliessend wird in 800 ml Eiswasser eingerührt, nach 30 Minuten abgesaugt und mit Wasser kongoneutral gewaschen.

Der feuchte Presskuchen, der sich aus einer Mischung von 4.4', 7.7'-Tetrachlorthioindigo und 4.7-Dichlor-3-hydroxythionaphthen zusammensetzt, wird in 155 ml Wasser angeschlagen und mit 31 g 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Anschliessend wird durch Zugabe einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat in 130 ml Wasser innerhalb von 30 Minuten bei 40–42°C oxidiert. Nach beendeter Oxidation wird in 1 Stunde auf 95–100°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden nachgerührt. Anschliessend wird auf 70°C abgekühlt, mit 48 ml 36%iger Salzsäure auf pH 1 gestellt und 2,4 g Oxalsäure zugefügt. Nach 15 Minuten wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 19,4 g (84,8% der Theorie) eines rotvioletten Pulvers. Es stellt ein sehr reines, farbstarkes Pigment dar, das in Einbrennlacken Färbungen von hoher Lasur und Brillanz liefert.

Beispiel 4

In eine Mischung von 125 ml Chlorsulfonsäure und 15 ml Thionylchlorid werden bei 5°C 25 g 2.5-Dichlorphenylthioglykolsäure eingetragen und anschliessend 15 Stunden bei dieser Temperatur verrührt. Danach wird die Schmelze in 650 ml Eiswasser eingerührt. Nachdem weitere 30 Minuten verrührt worden ist, wird abgesaugt und mit Wasser kongoneutral gewaschen.

Der feuchte Presskuchen, der 4.4', 7.7'-Tetrachlorthioindigo darstellt, wird in 180 ml Wasser, das mit 31 g 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt worden ist, eingerührt und auf 70°C erwärmt. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird mit 35 ml 36%iger Salzsäure auf pH 1 gestellt und nach Zugabe von 0,2 g eines handelsüblichen Dispergiermittels 60 Minuten bei 70°C verrührt. Danach wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 18,8 g (82% der Theorie) eines rotvioletten Pulvers mit guten Pigmenteigenschaften.

Beispiel 5

In eine Mischung von 125 ml Chlorsulfonsäure und 19 ml Phosphor-III-chlorid werden bei 0°C 25 g 2.5-Dichlorphenylthioglykolsäure eingetragen. Anschliessend wird bei 0°C 8 Stunden verrührt. Danach wird die Schmelze in 700 ml Eiswasser eingerührt und nach 30 Minuten abgesaugt und kongoneutral mit Wasser gewaschen.

Der feuchte Presskuchen, der 4.7-Dichlor-3-hydroxy-1-thionaphthen darstellt, wird in 180 ml Wasser, das mit 31 g 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt worden ist, angeschlagen. Nach Zugabe von 2,1 g krist. Eisen-III-chlorid wird bei 80°C unter Durchleiten von ca. 20 ltr. Luft/Stde. in ca. 8 Stunden oxidiert.

Nachdem noch 2 Stunden auf 95–100°C erwärmt worden ist, wird heiss abgesaugt, mit heisser Natronlauge gewaschen und danach mit Wasser neutral gewaschen.

Der feuchte Nutschkuchen wird in 800 ml Wasser/20 ml 35%iger Salzsäure angerührt, auf 70°C erwärmt und nach der Zugabe von 0,3 g eines handelsüblichen Dispergiermittels noch ½ Stunde bei 70°C gerührt. Danach wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 17,4 (76% der

Theorie) eines rotvioletten Pulvers, das ein sehr farbstarkes Pigment mit gutem Echtheitsniveau darstellt.

Beispiel 6

In eine Mischung von 60 ml Chlorsulfonsäure und 7 ml Thionylchlorid werden bei 0°C 12,5 g 4-Chlorphenylthioglykolsäure eingetragen und 3 Stunden bei dieser Temperatur verrührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Eiswasser eingerührt und nachdem 30 Minuten nachgerührt worden ist, abgesaugt mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 10,1 (89,7% der Theorie) eines violetten Pulvers, das Baumwolle aus seiner Küpe in violetten Tönen färbt.

Die Farbstoffe der Beispiele 7–11 wurden analog den Beispielen 1–5 hergestellt und stellen Pigmente mit sehr guten Eigenschaften dar:

Beispiel	Thioglykolsäure	Farbton
7	2-Chlorphenyl-thioglykolsäure	rotviolett
8	2-Methyl-5-chlorphenyl-thioglykolsäure	rotviolett
9	2-Methyl-4-chlorphenyl-thioglykolsäure	rotviolett
10	2,5-Dimethyl-4-chlorphenyl-thioglykolsäure	rotviolett

Beispiel	Thioglykolsäure	Farbton
11	3-Methyl-5-chlorphenyl-thioglykolsäure	blautichig rot

5

Die Farbstoffe der Beispiele 12–22 wurden analog dem Beispiel 6 hergestellt und stellen Küpenfarbstoffe dar:

10

Beispiel	Thioglykolsäure	Farbton
12	3-Chlorphenyl-thioglykolsäure	rot
13	3-Methylphenyl-thioglykolsäure	rot
14	2-Methylphenyl-thioglykolsäure	bläulichrot
15	4-Methylphenyl-thioglykolsäure	bläulichrot
16	2,4-Dichlorphenyl-thioglykolsäure	rotviolett
17	2,4-Dichlor-5-methylphenyl-thioglykolsäure	rotviolett
18	4-Nitrophenyl-thioglykolsäure	grünlichblau
19	4-Methoxyphenyl-thioglykolsäure	bläulich
20	3-Ethoxyphenyl-thioglykolsäure	gelbrot
21	α -Naphthyl-thioglykolsäure	blaugrau
22	β -Naphthyl-thioglykolsäure	braun