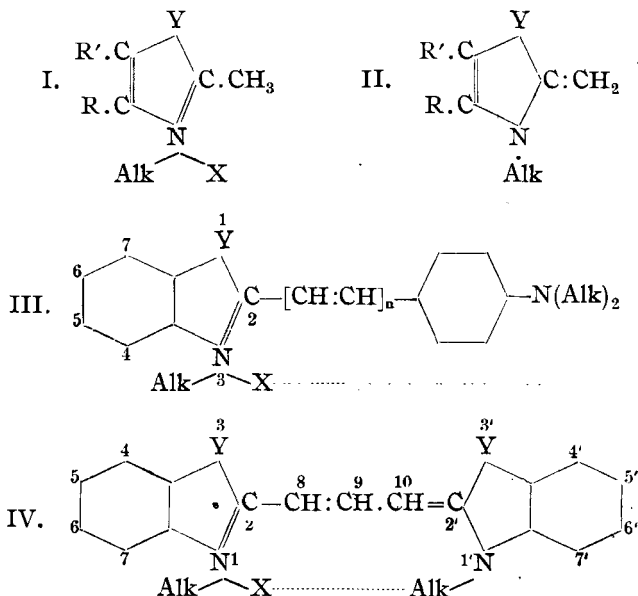


320. W. König: Über ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung substituierter μ -Methyl-benzthiazole und deren Umwandlung in neue Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 17. August 1928.)

Wie der Verfasser erstmalig¹⁾ beobachtet hat, zeichnen sich α -Methyl-cyclammoniumsalze der allgemeinen Formel I ($Y = -CH:CH-$, $-S-$, $-O-$, $>C(R)_2$ usw.) durch eine besonders große Kondensationsfähigkeit gegenüber Aldehyden aus, was auf ihrer Neigung zum Übergang in die Methylenbasen II beruht, die „Enylamin-Charakter“²⁾ besitzen. Auf diesem Wege ist u. a. eine ganze Reihe von Heterocyclo-Polymethinfarbstoffen der Typen III ($n = 1, 2 \dots$)³⁾ und IV zugänglich geworden.



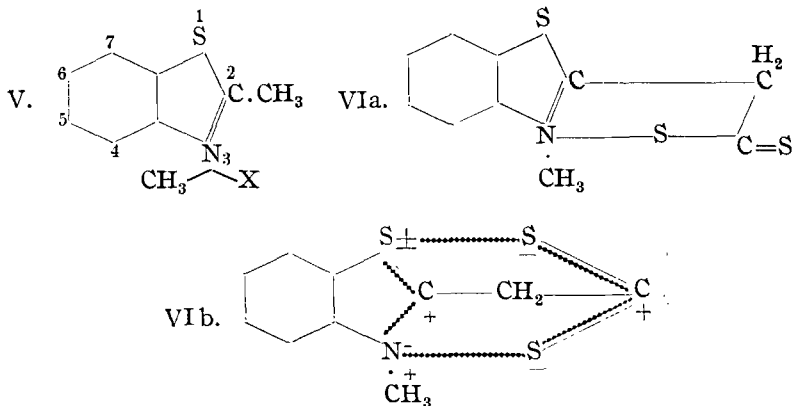
Die Verbindungen III entstehen aus I durch Umsetzung mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und dessen „Vinyl-Homologen“, die Farbstoffe IV durch Orthoameisensäure-ester-Kondensation. Im Falle

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 85, 514 [1912].
²⁾ König, B. 55, 3303 [1922].
³⁾ König und Treichel, Journ. prakt. Chem. [2] 102, 63 [1921].

der Verwendung von Benzthiazoliumsalsen (I, $R + R' = -CH:CH$. $CH:CH-$, $Y = S$) können so einerseits die zu den gelben „Thioflavinen“ (III, $Y = S$, $n = 0$) gehörigen roten bis blauen Vinylen-Homologen (III, $Y = S$, $n = 1$ bzw. 2), andererseits die „*strepto*-Monovinylenthiocyanine“⁴⁾ (IV, $Y = S$), die Mills⁵⁾ als „Carbothiocyanine“ bezeichnet, erhalten werden.

Im Zusammenhang mit gewissen Arbeiten des Verfassers über Farbe und Konstitution war es wünschenswert, die Zahl der bisher bekannten Farbstoffe der Typen III und IV durch solche zu vermehren, die im Benzolkern der Benzthiazolyl-Reste Substituenten tragen. Hierfür wurden als Ausgangsmaterialien in erster Linie Benzthiazoliumsalsen (V) mit besetzter 4-, bzw. 5- oder 6-Stellung gebraucht. Die HHrn. P. Seidel⁶⁾ und G. Stühmer⁷⁾ haben sich mit diesen Aufgaben beschäftigt, indem sie eine größere Anzahl der letztgenannten Substanzen synthetisierten und daraus die gewünschten Farbstoffe herstellten. Im besonderen wurden von ihnen gewonnen verschiedene Salze (Perchlorate, Jodide, Bromide usw.) folgender hypothetischen Basen:

a) des 5-Chlor-, b) des 6-Chlor-, c) des 6-Brom-, d) des 6-Methoxy-, e) des 6-Methoxy-5(?) -chlor- und f) des 6-Chlor-4-methyl-[1.2-dimethyl-benzthiazolium hydroxyds] (V).



Die diesen quartären Salzen zugrunde liegenden tertiären Cyclamine wurden zunächst unter Verwendung bekannter Methoden dargestellt, nämlich in den Fällen a), b) und d) durch Oxydation der entsprechenden Thioacetanilide nach dem Verfahren von Jacobson⁸⁾ bzw. von Fries und Engelbertz⁹⁾, welch' letztere auf diesem Wege bereits früher das für d) notwendige 6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol gewonnen hatten, allerdings ohne es näher zu beschreiben und zu analysieren. Das für a) erforderliche 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol wurde dagegen durch acetylierende Reduk-

4) König und Meier, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 324 [1925].

5) Journ. chem. Soc. London **121**, 435 [1922].

6) Diplom-Arbeit, Dresden 1926.

7) Diplom-Arbeit, Dresden 1928.

8) B. **19**, 1071 [1886].

9) A. **407**, 207 [1915].

tion des nach der Methode von Wohlfahrt¹⁰⁾ leicht zu gewinnenden Blanksaschen¹¹⁾ 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyldisulfids erhalten.

Später haben wir dann gefunden, daß verschiedene der nach diesen etwas umständlichen Verfahren herstellbaren μ -Methyl-benzthiazole viel bequemer zugänglich werden, wenn man die von R. Herz¹²⁾ herrührende, auf der Umsetzung von Schwefelchlorür mit den Salzen primärer aromatischer Amine beruhende, elegante Methode zur Darstellung von *o*-Aminophenyl-mercaptanen heranzieht. Man kann nämlich die bei diesem Herzschen Verfahren entstehenden wäßrig-alkalischen Lösungen der gebildeten kern-chlorierten *o*-Amino-thiophenole bei mäßiger Temperatur unmittelbar mit Acetanhydrid umsetzen, ähnlich wie sich z. B. auch die Salze aromatischer Amino-sulfonsäuren bei Gegenwart von Wasser acetylieren lassen. Man erhält dabei sogleich die Thiazole, die durch Dampf-Destillation rein gewonnen werden können. Auf diesem Wege wurden dargestellt das 6-Chlor-, das 6-Chlor-4-methyl- und das 6-Methoxy- $[\mu$ -methyl-benzthiazol] aus Schwefelchlorür einerseits und den Chlorhydraten des Anilins, *o*-Toluidins bzw. *p*-Anisidins andererseits. Im letzteren Falle bildete sich nebenher noch ein kern-chloriertes 6-Methoxy- μ -methyl-benzthiazol, das wahrscheinlich sein (bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorschwefel aufgenommenes) Chloratom in 5-Stellung enthält, wensschon es nicht ausgeschlossen ist, daß ein 4- oder 7-Chlor-Derivat vorliegt. Eine genaue Konstitutions-Bestimmung war wegen Mangels an Material noch nicht möglich.

Die Überführung dieser tertiären Basen in die quartären Salze V erfolgte in sämtlichen Fällen glatt mit Methylhalogenid oder mit Dimethylsulfat; die Reaktionsprodukte des letzteren wurden durchweg mit Natriumperchlorat in die ausgezeichnet krystallisierenden Perchlorate umgewandelt. In einzelnen Fällen sind auch die zugehörigen Methylene-Basen (II, Y = S) in reiner, krystalliner Form isoliert und zum Teil nach Schneider¹³⁾ bzw. Rosenhauer¹⁴⁾ in die für solche Substanzen charakteristischen Schwefelkohlenstoff-Derivate (VIa) übergeführt worden, deren Feinstruktur — angesichts ihrer enormen Schwerlöslichkeit und ihrer ausgeprägten Farbe — meiner Ansicht nach durch das Bild VIb am besten dargestellt wird, da es die Substanzen als betain-artige Salze mit einem farbigen Benzthiazolium-Kation und einem ebenfalls farbigen Dithio-essigsäure-Anion, die beide intramolekular miteinander verbunden sind, erscheinen läßt¹⁵⁾.

Bezüglich der Farbänderung, welche die erwähnten Benzolkern-Substituenten bei den aus den Salzen V aufgebauten Farbstoffen III und IV hervorrufen, ist zu sagen, daß durch Halogenatome bei *p*-Substitution zum Stickstoff der Farbton in den symmetrischen Farbstoffen III recht deutlich positiv verschoben wird: so geht z. B. das Blaurot des einfachsten *strepto*-Monovinylen-thiocyanins, des sogenannten Thiazol-Pur-

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 551 [1902].

¹¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 399 [1902].

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 360690, 367344 (Cassella). (Dort ist auch der wahrscheinliche Verlauf dieser interessanten Reaktion angegeben.)

¹³⁾ B. **57**, 522 [1924].

¹⁴⁾ B. **57**, 1292 [1924].

¹⁵⁾ Die Zickzacklinien bedeuten heteropolare Bindungen; vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **112**, I [1926].

purs¹⁶⁾ (IV, Y = S, Alk = CH₃), in ein ausgesprochenes Rotviolett über, das im Falle des Brom-Derivats blauer ist als in dem des chlorierten Farbstoffs. Chlor in 6-Stellung von IV (*m*-Stellung zum N, *p*-Stellung zum S) wirkt etwas schwächer bathochrom. Eine noch viel stärker positive Farbverschiebung wird durch die Einführung von Methoxygruppen in die *p*-Stellung zum N bewirkt: es entsteht dabei ein rein blaues Thiocyanin. In 7- bzw. 7'-Stellung (also benachbart zum N) vorhandene Methylgruppen wirken, wie in ähnlichen Fällen, schwach hypsochrom. Die Lichtabsorptionskurven all' dieser neuen Thiocyanine ähneln sehr weitgehend denen des Thiazol-Purpurs: sie zeigen im sichtbaren Spektrum eine starke Bande, die bei niedrigen Schichtdicken zwei scharfe Maxima aufweist, von denen das persistenterere bei größeren Wellenlängen liegt.

Im selben Sinne, nur nicht so auffällig, verläuft die Farbabwandlung, welche die einfachsten *strepto*-Monovinylen-thioflavine (III, n = 1) durch Halogen-etc.-Substitution im Benzolkern des Benzthiazolyl-Restes erfahren. Diese Farbstoffe färben sämtlich tannierte Baumwolle mehr oder weniger violettrot (fuchsin-artig) an. Ihre Lichtabsorptions-Kurven besitzen im sichtbaren Spektrum nur eine einzige, verhältnismäßig breite, nicht auflösbare Bande.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von P. Seidel und G. Stühmer.)

A) Ausgangsmaterialien für die Farbstoffe.

5-Chlor-2-methyl-benzthiazol (Seidel).

52 g 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyldisulfid¹⁷⁾ wurden am Rückfluskkühler zunächst langsam mit 52 g Essigsäure-anhydrid und 20 g Zinkstaub erhitzt, wobei die Masse von selbst zum Sieden kam. Nach 3-stdg. Kochen wurden nochmals die gleichen Mengen Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid hinzugesetzt und weitere 2 Stdn. gekocht. Dann wurde die mit Alkali übersättigte Lösung der Dampf-Destillation unterworfen, wobei das Thiazol als milchige Emulsion überging, die bald zu festen Aggregaten erstarrte, welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 62⁰ bildeten. Die Ausbeute betrug ca. 40%.

0.1642 g Sbst.: 10.6 ccm N (16⁰, 747 mm). — C₈H₆NSCl. Ber. N 7.62. Gef. N 7.51.

Das zugehörige Jodmethylat bildet, in der üblichen Weise dargestellt, hellgraue Blättchen vom Schmp. 212⁰. Aus den Mutterlaugen wurde das quartäre Perchlorat mittels NaClO₄ ausgefällt, das nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 192⁰ darstellte.

0.1532 g Sbst.: 0.1461 g AgCl. — C₉H₆O₄NSCl₂. Ber. Cl 23.83. Gef. Cl 23.95.

Die den Salzen zugrundeliegende Methylen-Base (II, R + R' = —CH:C(Cl).CH:CH—, Alk = CH₃), durch Schütteln einer acetonischen Suspension des Jodmethylats mit konz. Natronlauge und Ausspritzen der Aceton-Schicht mit Wasser gewonnen, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 138⁰.

0.1832 g Sbst.: 0.1321 g AgCl. — C₉H₈NSCl. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.84.

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 327 [1925].

¹⁷⁾ Diese Substanz läßt sich nach Versuchen von K. Schmidt bequemer als nach Blankesma (loc. cit.) durch Übertragung des oben erwähnten Wohlfahrtschen Verfahrens auf das 2,5-Dichlor-1-nitro-benzol gewinnen.

6-Chlor-2-methyl-benzthiazol.

a) Darstellung nach dem Verfahren von Jacobson (Seidel): 11 g *p*-Chlor-thioacetanilid (Schmp. 143°) werden in 75 ccm Natronlauge ($d = 1.3$) gelöst, wonach die auf 300 ccm verdünnte Lösung mit 200 ccm einer 20-proz. Kaliumferricyanid-Lösung unter gutem Rühren vereinigt wird. Die Flüssigkeit trübt sich sofort, wobei ein chinolin-artiger Geruch auftritt. Nach 24-stdg. Stehen wird sie samt dem darin gebildeten, braunen, schmierigen Bodensatz mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Wasserdampf-Destillation liefert der Äther-Rückstand ein farbloses Öl, das bald zu weißen Blättchen erstarrt. Sie besitzen chinolin-artigen Geruch, lösen sich leicht in Säuren, sowie organischen Solvenzien. Der Schmp. liegt bei ca. 80°. Ausbeute: rund 30%.

0.1654 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 747 mm). — C_8H_6NSCl . Ber. N 7.62. Gef. N 7.64.

Das auf die übliche Weise gewonnene Jodmethylat (analog V) stellt blaßgrüne Nadelchen vom Schmp. 222°, das zugehörige Perchlorat farblose Nadeln vom Schmp. 198° dar. Letzteres gab folgende Analysenwerte:

0.1462 g Sbst.: 0.1398 g AgCl. — $C_8H_6O_4NSCl_2$. Ber. Cl 23.83. Gef. Cl 23.66.

Die aus dem Jodmethylat mit Alkali abgeschiedene Methylen-Base (II, $R + R' = -CH:CH.C(Cl):CH-$, Alk = CH_3 , Y = S) bildet gelbliche Nadelchen vom Schmp. 145°.

b) Darstellung nach der neuen Methode (Stühmer): 60 g des nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 360690 (bzw. 367344)¹⁸⁾ erhältlichen Einwirkungsproduktes von Schwefelchlorür auf salzsaures Anilin werden mit der 4-fachen Menge Alkohol angerührt, wobei ein großer Teil in Lösung geht. Dieses Gemisch wird unter Kühlung in eine Lösung von 500 ccm 50-proz. Alkohol und 125 g konz. Natronlauge (40° Bé) portionsweise eingetragen. Damit das entstehende Thio-phenol nicht zu Disulfid oxydiert werde, gibt man noch 25 g Natriumhydrosulfit hinzu. Man erwärmt nun unter Rühren während 1 Stde. allmählich bis auf 70°, filtriert die heiße Lösung rasch von dem ausgeschiedenen Natriumsulfit ab und versetzt das alkoholisch-wäßrige Filtrat, in dem das entstandene *m*-Chlor-*o*-amino-thio-phenol-natrium gelöst ist, mit 35 ccm Essigsäure-anhydrid. Man läßt über Nacht stehen, säuert mit Salzsäure an, destilliert Alkohol und entstandenen Essigester ab, macht die zurückbleibende Flüssigkeit alkalisch und treibt das Benzthiazol mit Wasserdampf über. Es scheidet sich in der Vorlage in feinen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 81° zeigen. Die Ausbeute beträgt 20%, ber. auf salzsaures Anilin.

0.2104 g Sbst.: 0.1652 g AgCl. — C_8H_6NSCl . Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.42.

Das Brommethylat, gewonnen aus 3.5 g Benzthiazol, 3 ccm Methylalkohol und 3.3 g Brommethyl durch 12-stdg. Erhitzen auf 105° im Bombenrohr, bildet nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol farblose Nadelchen, die oberhalb 270° unt. Zers. schmelzen.

Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an die Methylen-Base (analog VI): Versetzt man die Lösung von 1 g der Methylen-Base vom Schmp. 145° in 100 ccm Benzol mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff und läßt einige Wochen bei Zimmer-Temperatur stehen, so scheidet

¹⁸⁾ Friedländer, Fortschr. Teerfarben-Fabrikat. XIV, 908, 912 [1926].

sich das Reaktionsprodukt in orangefarbenen Mikro-Krystallen aus, die sich oberhalb 275° zersetzen. Die sorgfältig mit Äther gewaschene und über P₂O₅ im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

0.2082 g Sbst.: 0.5260 g BaSO₄. — C₁₀H₈NS₂Cl. Ber. S 35.16. Gef. S 34.71.

6-Brom-2-methyl-benzthiazol (Seidel).

Die Darstellung wurde konform der des 6-Chlor-Derivates nach Methode a) bewirkt. Das hierzu nötige *p*-Brom-thioacetanilid, welches durch Umsetzen von *p*-Brom-acetanilid mit P₂S₅ erhalten worden war, bildet farblose Blättchen vom Schmp. 153°. Das daraus durch Ferricyan-kalium erzeugte gebromte μ -Methyl-benzthiazol wurde durch 2-malige Dampf-Destillation in etwa 25-proz. Ausbeute rein erhalten.

0.2048 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 746 mm). — C₈H₆NSBr. Ber. N 6.14. Gef. N 6.00.

Das Jodmethylat schmilzt bei 208°, das zugehörige Perchlorat (farblose Nadeln) bei 216°.

Die daraus in der üblichen Weise gewonnene Methylen-Base (II, R + R' = -CH:CH.C(Br):CH-, Y = S, Alk = CH₃) bildet gelbliche Nadelchen vom Schmp. 148°.

0.1586 g Sbst.: 0.1210 g AgBr. — C₉H₈NSBr. Ber. Br 33.06. Gef. Br 32.48.

6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol.

Darstellung a): mit 30-proz. Ausbeute über das Thioacet-*p*-anisidid von Fries und Engelbertz (l. c.). Analyse des bei 284° siedenden Öles (Seidel):

0.1453 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 748 mm). — C₉H₉ONS. Ber. N 7.82. Gef. N 7.57.

b) Über das Einwirkungsprodukt von Schwefelchlorür auf *p*-Anisidin nach der Herzschens Methode (Stühmer): 50 g Chlorhydrat des *p*-Anisidins werden mit 400 g Chlorschwefel solange auf 50—70° erhitzt, bis sich in einer Probe freies Amin nicht mehr nachweisen läßt. Man verdünnt das Reaktionsprodukt mit Benzol und filtriert ab. 50 g des so erhaltenen, orangegelben Pulvers werden in 200 ccm Alkohol eingerührt und danach in ein Gemisch von 400 ccm 50-proz. Alkohol und 125 g konz. Natronlauge unter Kühlung eingetragen. Man gibt noch 25 g Hydrosulfit hinzu, erhitzt 2 Stdn. auf 50°, filtriert und versetzt die Lösung des methoxylierten *o*-Amino-thiophenol-natriums mit 30 ccm Essigsäureanhydrid. Man verfährt weiter wie bei dem entsprechenden Chlor-Derivat, wobei das gebildete Thiazol in einer Rohausbeute von ca. 20 g erhalten wird. Es destilliert unter 20 mm Druck bei 170°, unter 25 mm Druck bei 176°, unter normalem Druck bei 284°, doch nimmt es in letzterem Falle infolge geringer Zersetzung unangenehmen Geruch und stark grüne Fluoreszenz an. Zur Reindarstellung wird es am besten in das bei 176° schmelzende Pikrat übergeführt, aus dem es sich mit Natronlauge wieder als schwach gelbliches Öl ausfällen läßt.

0.2276 g Pikrat: 26.78 g N (19°, 752 mm). — C₁₅H₁₂O₈N₄S. Ber. N 13.73. Gef. N 13.61.

Das in der üblichen Weise mit fast quantitativer Ausbeute aus der tertiären Base gewonnene Brommethylat bildet bei 248° unt. Zers. schmelzende Nadeln.

0.1947 g Sbst.: 0.1332 g AgBr. — C₁₀H₁₂ONSBr. Ber. Br 29.17. Gef. Br 29.11.

Das Jodmethylat (Seidel) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 228°.

0.1482 g Sbst.: 0.1080 g AgJ. — $C_{10}H_{12}ONSJ$. Ber. J 39.56. Gef. J 39.39.

Das entsprechende quartäre Perchlorat zeigt den Schmp. 196°.

Die freie Methylen-Base, das 2-Methylen-6-methoxy-2.3-dihydro-benzthiazol (gelbliche Nadelchen), schmilzt bei 135°.

Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an die Methylen-Base: Eine benzolische Lösung der letzteren, die man leicht durch Suspendieren von 2 g des oben beschriebenen Brommethylats in 200 ccm Benzol und längeres Durchschütteln mit konz. Natronlauge erhält, wird mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt. Bei mehrwöchigem Stehenlassen der Lösung bilden sich gelbe Krystalle, die bei 239° unt. Zers. schmelzen.

0.2375 g Sbst.: 0.6114 g $BaSO_4$. — $C_{11}H_{11}ONS_3$. Ber. S 35.69. Gef. S 35.36.

6-Methoxy-5(?)-chlor-2-methyl-benzthiazol.

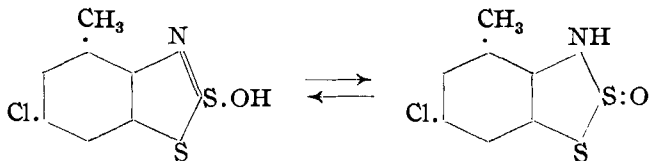
Beim Destillieren des vorbeschriebenen 6-Methoxy-2-methyl-benzthiazols hinterblieb im Fraktionierkolben ein geringer krystalliner Rückstand. Von diesem Körper konnte mehr erhalten werden, als die Wasserdampf-Destillation des Reaktionsproduktes von Essigsäure-anhydrid auf das *m*-Methoxy-*o*-amino-thiophenol-natrium nach dem Abtreiben des leichter flüchtigen Methoxy-methyl-benzthiazols ca. 15 Stdn. fortgesetzt wurde. Es schied sich dann im Kühler farblose Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 69° schmelzende Nadeln darstellten. Die Substanz war halogen-haltig und ist als ein kern-chloriertes Methoxy-methyl-benzthiazol aufzufassen.

0.1853 g Sbst.: 10.36 ccm N (20°, 752.5 mm). — C_9H_9ONClS . Ber. N 6.57. Gef. N 6.45.

Das zugehörige Jodmethylat wurde in Gestalt farbloser Krystalle vom Schmp. 215° erhalten.

6-Chlor-2.4-dimethyl-benzthiazol (Stühmer).

50 g des nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 360690 leicht herstellbaren Einwirkungsproduktes von Chlorschwefel auf *o*-Toluidin-Chlorhydrat werden mit der ca. 12-fachen Menge Wasser angerührt und rasch filtriert. Den Filter-Rückstand nimmt man nochmals mit Wasser auf, nutschts ihn ab und wäscht ihn kräftig. Aus den vereinigten gelben Filtraten scheiden sich bei längerem Rühren etwa 20 g eines Körpers ab, dem vermutlich nachstehende Konstitution zukommt:



Dieses Hydroxyl-Derivat wird unter schwachem Erwärmen in einem Gemisch von 30 g Natronlauge (40° Bé) und 200 ccm Wasser aufgelöst, worauf man nach dem Filtrieren zu der Lösung, die nunmehr das 5-Chlor-3-methyl-2-amino-thiophenol-natrium enthält, 15 ccm Essigsäure-anhydrid zugibt. Bei mehrstdg. Stehen scheidet sich das

Benzthiazol schön krystallin ab. Durch Alkalisich-machen der übrigbleibenden Lösung erhält man noch etwas mehr von dieser Base. Beim Umlösen aus Methylalkohol geht sie in schön ausgebildete, lange Krystallnadeln über, die bei 79° schmelzen. Man erhält 12 g aus 50 g des Reaktionsproduktes vom *o*-Toluidin-Chlorhydrat mit Schwefelchlorür; das sind 67%, bezogen auf das obige heterocyclische Hydroxyl-Derivat.

0.1845 g Sbst.: 0.1328 g AgCl. — C_8H_8NSCl . Ber. Cl 17.95. Gef. Cl 17.81.

Das Jodmethylat (2.3.4-Trimethyl-6-chlor-benzthiazoliumjodid), das sich — offenbar wegen einer gewissen sterischen Hinderung, welche die zum Stickstoff benachbarte Methylgruppe ausübt — nur in etwa 20-proz. Ausbeute erhalten ließ, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 244°.

0.2583 g Sbst.: 9.23 ccm N (19°, 755 mm). — $C_{10}H_{11}NSClJ$. Ber. N 4.13. Gef. N 4.15.

B) Farbstoffe.

I. Vinylen-Homologe der Thioflavine (III, Y = S, n = 1, Alk = CH₃).

3-Methyl-2-[(*p*-dimethylamino-benzyliden)-methyl]-6-chlor-benzthiazoliumbromid (Stühmer).

Zur Gewinnung dieses Farbstoffes werden 1 Mol. *p*-Chlor-dimethylbenzthiazol-Brommethylat und 1 Mol. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit möglichst wenig Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler 1/2 Stde. erhitzt. Schon in der Hitze scheiden sich violette Blättchen ab, die nach dem Erkalten gründlich mit Äther gewaschen werden und dann bereits analysenrein sind. Der bei 249° schmelzende Farbstoff zeigt in der bläulich roten, alkoholischen Lösung eine Absorptionsbande bei 537 μ . Er ist löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Durch starke Alkalien wird Entfärbung bewirkt.

0.2090 g Sbst.: 0.1183 g BaSO₄. — $C_{18}H_{18}N_2SClBr$. Ber. S 7.83. Gef. S 7.77.

3-Methyl-2-[(*p*-dimethylamino-benzyliden)-methyl]-6-methoxy-benzthiazoliumbromid (Stühmer).

Der Farbstoff wird in ganz ähnlicher Weise wie der vorhergehende in Gestalt violetter Krystalle vom Schmp. 255° erhalten, wenn man je 1 Mol. 6-Methoxy-2.3-dimethyl-benzthiazoliumbromid und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in Essigsäure-anhydrid miteinander kondensiert. Absorptionsmaximum in Alkohol: 521 μ .

0.1418 g Sbst.: 8.34 ccm N (18.5°, 752 mm). — $C_{19}H_{21}ON_2SBr$. Ber. N 6.91. Gef. N 6.82.

3-Methyl-2-[(*p*-dimethylamino-benzyliden)-methyl]-5(?) -chlor-6-methoxy-benzthiazoliumjodid (Stühmer).

Zur Überführung in diesen Farbstoff wurden äquivalente Mengen von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 6-Methoxy-5(?) -chlor-2.3-dimethyl-benzthiazoliumjodid. (s. o.) miteinander kondensiert. Man erhielt dunkelrote, mikrofeine Nadeln, die bei 214° schmolzen. Maximum der Absorption: 534 μ in Äthylalkohol.

3.690 mg Sbst.: 0.195 ccm N (21°, 751 mm). — $C_{19}H_{20}ON_2SClJ$. Ber. N 5.76. Gef. N 6.02.

3.4-Dimethyl-2-[(*p*-dimethylamino-benzyliden)-methyl]-6-chlor-benzthiazoliumjodid (Stühmer).

Die Darstellung dieses Farbstoffes erfolgte durch 12-stdg. Siedenlassen einer Lösung äquimolekularer Mengen des oben beschriebenen 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzthiazol-Jodmethylats und *p*-Dimethylamino-benzaldehyds in Essigsäure-anhydrid. Der Schmelzpunkt des bei 534 $\mu\mu$ in alkoholischer Lösung absorbierenden rotvioletten Farbstoffs liegt bei 234^o.

0.2053 g Sbst.: 10.3 ccm N (20^o, 764 mm). — C₁₉H₂₀N₂SIJ. Ber. N 5.96. Gef. N 5.88.

II. *strepto*-Monovinylen-thiocyanine (IV, Y = S).

1.1'-Dimethyl-6.6'-dichlor-*strepto*-monovinylen-2.2'-thiocyaninjodid (Seidel).

Zur Gewinnung dieses Farbstoffes werden 2 Mol. des vorbeschriebenen 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol-Jodmethylats mit 1 Mol. Orthoameisensäure-ester in der zur Lösung ausreichenden Menge Essigsäure-anhydrid ca. 1/2 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Aus der bald violett werdenden Flüssigkeit krystallisiert der Farbstoff direkt aus. Er bildet nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus absol. Alkohol feine, lange, blauschimmernde Nadelchen, die sich oberhalb 270^o zersetzen. Absorptionsbanden: Hauptstreifen 563 $\mu\mu$, Nebestreifen 526 $\mu\mu$. Der Farbstoff wird durch überschüssige Mineralsäure entfärbt und durch Kochen mit viel Natronlauge irreparabel zerstört. Auf tannierter Pflanzenfaser färbt er einen reinen, rotvioletten Ton.

0.1845 g Sbst.: 0.1586 g BaSO₄. — C₁₉H₁₅N₂S₂Cl₂J. Ber. S 12.01. Gef. S 11.81.

1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-*strepto*-monovinylen-2.2'-thiocyaninjodid (Seidel).

Der genau wie der vorige — nur aus 6-Chlor-2.3-dimethyl-benzthiazoliumjodid — hergestellte Farbstoff bildet haarfeine Nadelchen, die sich bei 286^o zersetzen. Maxima der Absorption: 575 $\mu\mu$ und 541 $\mu\mu$. In seinen sonstigen Eigenschaften gleicht er vollständig dem isomeren 6.6'-Dichlor-Derivat bis auf den blautichigeren Farbton, den er in der Lösung und auf der Faser aufweist.

0.1765 g Sbst.: 0.1498 g BaSO₄. — C₁₉H₁₅N₂S₂Cl₂J. Ber. S 12.01. Gef. S 11.66.

1.1'-Dimethyl-6.6'-dimethoxy-*strepto*-monovinylen-2.2'-thiocyaninperchlorat (Seidel).

Zur Herstellung des Farbstoffes dient das 2.3-Dimethyl-6-methoxy-benzthiazoliumperchlorat vom Schmp. 196^o, das mit Orthoameisensäure-ester und Essigsäure-anhydrid beim Erhitzen eine tiefblaue Lösung gibt, aus der die neue Substanz in feinen, stahlblau glänzenden Nadelchen auskrystallisiert, die sich bei ca. 290^o zersetzen. Die alkoholische Lösung dieses Thiocyanins ist tiefblau, gerade so wie die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle. Das Spektrum ist durch einen scharfen Hauptstreifen bei 628 $\mu\mu$ und einen Nebestreifen bei 574 $\mu\mu$ charakterisiert.

0.1848 g Sbst.: 0.0521 g AgCl. — C₂₁H₂₁O₄N₂S₂Cl. Ber. Cl 7.15. Gef. Cl 6.97.

I.1'-Dimethyl-5.5'-dibrom-*strepto*-monovinylene-2.2'-thiocyaninjodid (Seidel).

Der auf die übliche Weise hergestellte, stahlblau glänzende Mikronadelchen bildende, sich bei 280° zersetzende, violette Farbstoff zeigt in alkoholischer Lösung folgende Maxima: Hauptstreifen 574, Nebenstreifen 540 $\mu\mu$.

0.1492 g Subst.: 0.1106 g BaSO₄. — C₁₉H₁₅N₂S₂Br₂J. Ber. S 10.29. Gef. S 10.18.

I.1'.7.7'-Tetramethyl-5.5'-dichlor-*strepto*-monovinylene-2.2'-thiocyaninjodid (Stühmer).

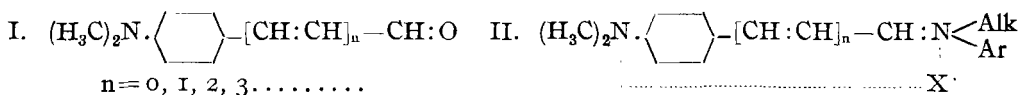
Analog den übrigen vorbeschriebenen Thiocyaninen aus 2.3.4-Trimethyl-6-chlor-benzthiazoliumjodid dargestellt, bildet dieser Farbstoff haarfeine, dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln, die bei 243° schmelzen. Seine äthylalkoholische Lösung zeigt zwei scharfe Banden bei 562 $\mu\mu$ und 529 $\mu\mu$. Der Farbton auf tannierter Faser ist ein reines, blautichiges Rot.

2.441 mg Subst.: 0.107 ccm N (19°, 755 mm). — C₂₁H₁₉N₂S₂Cl₂J. Ber. N 4.98. Gef. N 5.09.

321. W. König, W. Schramek und G. Rösch¹⁾: Über Vinylen-Homologe des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 17. August 1928.)

Um verschiedene „vinylen-homologe“ Reihen farbiger Substanzen aufbauen zu können, an denen der Einfluß studiert werden sollte, den die sukzessive Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette auf die Lichtabsorption ausübt, war es besonders wünschenswert, die Vinylen-Homologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds von der allgemeinen Formel I zu erhalten.



Das zweite Glied der Reihe, der *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (I, n = 1), ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Möhlau und Adam²⁾ haben ihn auf Grund von Privatangaben Noeltings, in dessen Institut der Aldehyd zuerst von Feder³⁾ dargestellt worden war, durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Paraldehyd in konz. Schwefelsäure als gelbe Blättchen vom Schmp. 133° gewonnen. Sie gaben an, daß sie ihn in noch besserer Ausbeute mit Hilfe von Acetaldehyd bekommen

¹⁾ vergl. die Dr.-Ing.-Dissertationen von W. Schramek: „Über den Einfluß streptostatisch eingefügter Vinylgruppen auf die Lichtabsorption einiger aromatischer Aldehyde und der von ihnen derivierenden Azomethinfarbstoffe“, Dresden 1920, und G. Rösch: „Neue Beiträge zur Kenntnis der Polymethin-Farbstoffe aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und seinen Vinylen-Homologen“, Dresden 1926.

²⁾ Ztschr. Farbenindustr. 5, 402 [1906].

³⁾ B. 37, 827 [1904].