

Die Verbindung kann schnell aus warmem Wasser umkrystallisiert werden, bei längerer Erwärmung tritt Hydrolyse ein.

Bromierung des *trans*-Anhydrids VII.

Ein Gemisch von 3 g *trans*-Anhydrid und 6 g Brom entfärbt sich, bei 0° aufbewahrt, innerhalb von 3 Tagen unter HBr-Entwicklung. Die entstehende gelbliche Masse (4.7 g) ist schwer zu reinigen; schließlich haben wir die Substanz durch Abkühlen ihrer heißen Benzol-Lösung in weißen Flocken vom Schmp. 122° erhalten, doch war sie nicht analysenrein.

0.3010 g Sbst.: 0.2077 g CO₂, 0.0224 g H₂O. — 0.1368 g Sbst.: 0.1930 g AgBr.
C₆H₃O₃Br₃. Ber. C 18.24, H 0.76, Br 60.73. Gef. C 18.82, H 0.83, Br 60.04.

Leicht in Äther und Wasser löslich. Gibt man zur farblosen wäßrigen Lösung *trans*-Anhydrid hinzu, so entsteht eine intensive Rotfärbung. Es gelang nicht, das Brom auch nur teilweise mit Kupferbronze oder Silber abzuspalten.

Bromierungsversuche mit geringeren Brommengen führten stets zu Mischungen von Tribromderivat und unverändertem *trans*-Anhydrid.

Warschau, Technische Hochschule.

400. Robert Schuloff, Rudolf Pollak und Eugen Riesz: Bemerkungen zur Arbeit von W. König: „Über ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung substituierter μ -Methyl-benzthiazole und deren Umwandlung in neue Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Bundeslehr- u. Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 1. November 1928.)

Die im Oktober-Heft der diesjährigen „Berichte“ unter dem oben angeführten Titel erschienene Arbeit von W. König¹⁾ veranlaßt uns einzelne Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit, die sich zum Teil auf denselben Gebiet bewegt, wie die von W. König, schon jetzt mitzuteilen. Unsere Arbeit, die allerdings auf einer breiteren Basis fußt, bildet die Fortsetzung von Versuchen auf dem Gebiete der Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, die der erstgenannte Verfasser (Dr. Schuloff) schon vor längerer Zeit in den Höchster Farbwerken durchgeführt hat, und die mit den von ihm erfundenen „Pinakryptolen“ und „Pinaflavol“ in engem Zusammenhange stehen. Gegenstand unserer Arbeit bildet die Kondensation nicht nur von Thiazolium-, sondern auch von Chinolinium- und anderen Cyclammoniumverbindungen mit verschiedenen substituierten Aldehyden zwecks Studiums des Einflusses der Substituenten auf die photodynamische Wirkung und sonstige Eigenschaften, insbesondere den Farbstoff-Charakter, der entstehenden Körper. W. König untersucht nur die Farbänderung, welche Substituenten im Benzolkern hervorrufen, ohne die zur Kondensation nötigen aromatischen Aldehyde zu variieren. Während also König einerseits nur

¹⁾ B. 61, 2065 [1928].

p-Dimethylamino-benzaldehyd und seine Vinylen-Homologen zu den Kondensationen benützt, andererseits Farbstoffe beschreibt, die durch Verknüpfung von 2 Thiazolium-Resten durch Orthoameisensäure-ester erhalten werden, haben wir in den Kreis unserer Versuche nicht nur die Kondensation von Thiazolium- und Chinaldinium-Verbindungen mit den von König verwendeten Aldehyden einbezogen, sondern sowohl die Basen als auch die Aldehyd-Komponente variiert, und so z. B. Zimtaldehyd, Anisaldehyd, *o*-Methoxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd, *m*-Nitro-benzaldehyd usw. angewendet, während die Kondensation mit verschiedenen weiteren substituierten Aldehyden noch nicht experimentell abgeschlossen ist.

Wir beschränken uns im Nachstehenden in erster Linie auf die Ergebnisse jenes Teiles unserer Versuche, der sich mit den Arbeiten von W. König kreuzt, und machen diesbezüglich kurze experimentelle Angaben, während die bisher erhaltenen sonstigen Resultate, die außerhalb des Rahmens der Königschen Arbeit liegen, nur summarisch aufgezählt werden sollen. Es soll einer späteren Publikation vorbehalten bleiben, eine nähere Beschreibung der Versuche, sowie eine Darlegung der aus ihnen folgenden Schlüsse über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Eigenschaften dieser Verbindungen zu geben.

Von Benzthiazolen mit reaktionsfähiger Methylgruppe wurden vorderhand das 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol, ferner das 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzthiazol und schließlich das 6-Äthoxy-2-methyl-benzthiazol herangezogen. Was die Herstellung der angeführten Thiazol-Basen betrifft, wurde das von König als neu beschriebene 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol zum erstenmal von E. Gebauer, E. Riesz, R. Pollak²⁾ bei der reduzierenden Acetylierung des 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefeloxyanilides erhalten, während die von König zur Bereitung verwendete reduzierende Acetylierung des 2.2-Dinitro-4.4-dichlor-diphenyldisulfids bereits vor einigen Monaten von J. Pollak, E. Riesz und Z. Kahane³⁾ beschrieben wurde. In vorliegender Arbeit wurden dagegen die angeführten Thiazole durch Umsetzung von aromatischen *o*-Amino-zinkmercaptiden mit Acetylchlorid in sehr befriedigender Ausbeute erhalten. Andererseits führte die Einwirkung von Essigsäure auf Zinkmercaptid unter Zusatz von Phosphorchloriden, eventuell auch in Gegenwart von Lösungs- oder Suspensions-Mitteln, ebenfalls zu günstigen Ergebnissen; sie macht daher die auf der Kondensation von Carbonsäure-chloriden mit *o*-Amino-thiophenolen beruhende Methode zur Herstellung von Thiazolen allgemeiner anwendbar, da man hierbei die oft schwierige Bereitung der Carbonsäure-chloride umgeht. Versuche, diese Reaktion auch auf Dicarbonsäuren bzw. deren Chloride zwecks Herstellung von Bis-benzthiazolen auszudehnen, sind im Gange. Von Salzen der Thiazole wurden zu den Kondensationen im allgemeinen nicht nur Halogenalkylate, sondern auch alkylschwefelsaure Salze und die Toluol-sulfonsäure-ester herangezogen.

Es wurde in vorliegender Arbeit ferner die Beobachtung gemacht, daß die Herabsetzung der Basizität der Thiazolium-Verbindungen durch Einführung saurer Substituenten, z. B. Chlor, die Kondensation mit Aldehyden erschwert, insbesondere mit solchen, welche ebenfalls sauer substituiert sind, z. B. Hydroxyl- oder Methoxylgruppen enthalten. Dagegen erleichtert

²⁾ Monatsh. Chem. **47**, 58 [1926].

³⁾ Monatsh. Chem. **49**, 215 [1928].

die Anwendung von stark basischen Aldehyden, z. B. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, die Kondensation in solchen Fällen.

Versuche zur Herstellung weiterer Thiazole (amino-arylierter Thiazole, Bis-benzthiazole und Naphthothiazole) sind im Gange und dem Abschluß nahe.

Im Nachstehenden werden die durch Kondensation von verschiedenen Aldehyden mit verschiedenen anderen Cyclammoniumbasen als den erwähnten Thiazoliumverbindungen erhaltenen Farbstoffe angeführt:

Kondensationsprodukte von: α -Picolin-Jodäthylat und Dimethylsulfat mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 394744); α -Picolin-Jodäthylat mit *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402); Methyl-äthylpyridin-Jodäthylat mit *o*-Äthoxy-*p*-dimethylamino-benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 394744), und *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd; Chinaldin-Brom-, -Jodäthylat und -Äthylnitrat mit Benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402) und *m*-Nitro-benzaldehyd; Chinaldin-Jodäthylat mit Anisaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402), *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd, Zimtaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402) und *p*-Nitro-zimtaldehyd; Toluchinaldin-Jodäthylat mit *m*-Nitro-benzaldehyd; 6-Äthoxy-chinaldin-Jodäthylat und -Dimethylsulfat mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd; 6-Äthoxy-chinaldin-Jodäthylat mit Glyoxal, Benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402), Zimtaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Chlor-benzaldehyd, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyd, *o*- und *p*-Methoxy-benzaldehyd (Dtsch. Reichs-Pat. 396402), *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd; β -Naphthochinaldin-Jodäthylat, -Jodmethylat, -Bromäthylat, -Chloräthylat, -Dimethylsulfat, -Diäthylsulfat, -Toluol-*p*-sulfonsäure-ester mit *m*-Nitro-benzaldehyd; β -Naphthochinaldin-Jodäthylat mit Benzaldehyd und *p*-Chlor-*m*-nitro-benzaldehyd; β -Naphthochinaldin-Bromäthylat mit *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd; Lepidin-Jodäthylat mit Anisaldehyd.

Beschreibung der Versuche.

(mitbearbeitet von Martin Hopmayer).

1. 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol und seine Derivate.

2.2'-Dimitro-4.4'-dichlor-diphenyldisulfid wurde mit Eisessig, Salzsäure und Zinkstaub reduziert, hierauf mit Natriumacetat oder Kalk das Zinkmercaptid abgeschieden und dieses mit Acetylchlorid am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde in Wasser ausgegossen, alkalisch gemacht und die Thiazol-Base mit Wasser übergetrieben. Der Schmp. 68⁰*) (nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther) stimmt mit dem bei der erstmaligen Herstellung dieser Base angegebenen⁵⁾ überein; König beobachtete den Schmp. dieser Verbindung bei 62⁰.

Das erhaltene Chlor-thiazol wurde durch Erhitzen mit der berechneten Menge (CH₃O)₂SO₂ in das dimethylschwefelsaure Salz übergeführt, welches nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmp. von 217⁰ zeigte. Von König wurden in der angeführten Arbeit das Jodmethylat und das Perchlorat hergestellt.

Das dimethylschwefelsaure Salz vom Schmp. 217⁰ wurde in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Piperidin mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, wobei ein in blauvioletten Nadelchen vom Schmp. 245⁰ krystallisierender Polymethinfarbstoff entstand. Kondensationen mit anderweitig substituierten aromatischen Aldehyden sind im

*) In den Monatsh. Chem. 49, 222 [1928] ist der Schmp. dieser Verbindung durch ein Versehen mit 78⁰ statt 68⁰ angegeben.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 47, 60 [1926].

Gänge. Von W. König wurde aus dem Jodmethylat der Base durch Einwirkung von Orthoameisensäure-ester ein zur Klasse der Carbothiocyanine zählender Farbstoff erhalten.

2. 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzthiazol und seine Derivate.

Das nach Dtsch. Reichs-Pat. 360690 hergestellte Einwirkungsprodukt von Chlorschwefel auf *o*-Toluidin-Chlorhydrat wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure, nachheriges Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat oder Kalk in das Zinkmercaptid umgewandelt; letzteres ergab beim Erwärmen mit Acetylchlorid (bezw. Eisessig unter Zusatz von Phosphortrichlorid) das 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzthiazol, welches nach dem Alkalisich-machen mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin lag der Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben von W. König bei 79°. An der Herstellung von Salzen dieser Base und deren Kondensationen mit verschiedenen Aldehyden wird gearbeitet. Von W. König wurde das Jodmethylat der Thiazol-Base hergestellt und dasselbe mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd zu einem rotvioletten Polymethinfarbstoff vom Schmp. 234° kondensiert.

3. 6-Äthoxy-2-methyl-benzthiazol und seine Derivate.

Das nach Dtsch. Reichs-Pat. 360390 erhaltene Einwirkungsprodukt von Chlorschwefel auf *p*-Phenetidin wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in das Zinkmercaptid übergeführt, welches auf übliche Weise bei Einwirkung von Acetylchlorid und Reinigen durch Wasserdampf-Destillation das 6-Äthoxy-2-methyl-benzthiazol ergab, dessen Schmelzpunkt nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 56° lag. Durch Erwärmen mit Jodäthyl am Wasserbade wurde das Jodäthylat vom Schmp. 156°, beim Erwärmen mit Amyljodid auf 130° das Jodamylat vom Schmp. 232° erhalten. Das Jodäthylat wurde zunächst in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Piperidin mit Anisaldehyd, *o*-Methoxy-benzaldehyd und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert. Von den erhaltenen Polymethinfarbstoffen stellt das Anisaldehyd-Kondensationsprodukt schwach rötlichgelbe Blättchen dar; aus Methylalkohol umkrystallisiert, vom Schmp. 231°; das *o*-Methoxy-benzaldehyd-Kondensationsprodukt bildet ebenfalls rötlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 231–232°, das aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltene Produkt rotviolette Kryställchen vom Schmp. 257°.

Die Kondensationen des 6-Äthoxy-2-methyl-benzthiazol-Jodäthylats mit Zimtaldehyd und *m*-Nitro-benzaldehyd wurden dagegen in absolut-äthylalkoholischer Lösung durchgeführt. Das Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd stellt rötliche Krystalle (Schmp. 219–220°) dar, das mit *m*-Nitro-benzaldehyd gelbliche Krystalle (Schmp. 211°).