

Blauschwarze Kryställchen. Im Vakuum-Exsiccator wird die Substanz rot, was auf Verlust von Krystall-Benzol zurückzuführen ist. Empfindlich.

0.1492 g blauschwarze Subst.: 0.567 g Dichlor- β -naphthochinon, 0.0721 g SnCl_4 .
 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, SnCl_4 , $1\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. Dichlor- β -naphthochinon 38.6, SnCl_4 43.05.
 Gef. „ „ „ 38.02, „ 44.3.

0.1179 g rote Subst.: 0.1208 g AgCl = 0.0555 g SnCl_4 .
 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, SnCl_4 , C_6H_6 . Ber. SnCl_4 46.02. Gef. SnCl_4 47.08.

Bis - Dichlor - β - naphthochinon - Antimonpentachlorid, $2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, SbCl_5 : In Chloroform aus 2 Mol. Dichlor-naphthochinon und 1 Mol. Antimonpentachlorid. Ziemlich beständige, dunkel-violettblaue Kryställchen.

0.1432 g Subst.: 0.1305 g AgCl = 0.05414 g SbCl_5 .
 $2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, SbCl_5 . Ber. SbCl_5 39.5. Gef. SbCl_5 37.81.

2 - Brom - phenanthrenchinon - Antimonpentachlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, SbCl_5 : Dargestellt in Chloroform oder durch Einwirken von Antimonpentachlorid auf festes 2-Brom-phenanthrenchinon (Schmp. 228°²³). Ziemlich haltbares, dunkelrotes Pulver.

0.2391 g Subst.: 0.3008 g AgCl = 0.1248 g SbCl_5 .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, SbCl_5 . Ber. SbCl_5 50.87. Gef. SbCl_5 52.20.

Bis - 2 - Brom - phenanthrenchinon - Zinntetrachlorid, $2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, SnCl_4 : 2 g Zinntetrachlorid, in Benzol gelöst, läßt man auf in Benzol suspendiertes 2-Brom-phenanthrenchinon (2 g) einwirken, oder man übergießt die organische Komponente in festem Zustande mit Zinntetrachlorid. Schmutziggriin, sehr empfindlich.

0.2059 g Subst.: 11.4 ccm $n_{10} = \text{NaOH}$ = 0.064 g SnCl_4 .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, SnCl_4 . Ber. SnCl_4 31.08. Gef. SnCl_4 31.17.

255. W. König, W. Kleist und J. Götze: Über eine eigenartige Bildungsweise der einfachsten Thiocyanine¹).

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie der Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 21. März 1931.)

In diesen Berichten²) hat kürzlich R. Kuhn zusammen mit A. Winterstein und G. Balsler dargetan, daß die im Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 459 617 erstmalig beschriebene, der Indoleninrot-(Astraphloxin-)Synthese des einen von uns³) nachgebildete Umsetzung von Nitriten mit Trimethyl- α -methylen-indolin resp. dessen Salzen nicht unter Bildung des aus Analogie-

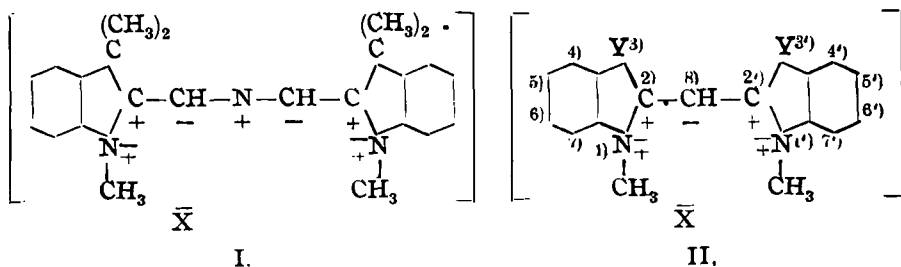
²³) Schmp. 233—234°; J. Schmidt u. E. Junghans, B. 37, 3558 [1904]; s. a. K. Brass u. E. Ferber, B. 55, 542 [1922].

¹) Diplom-Arbeiten W. Kleist, Dresden 1927; J. Götze, Dresden 1929.

²) B. 63, 3176 [1930].

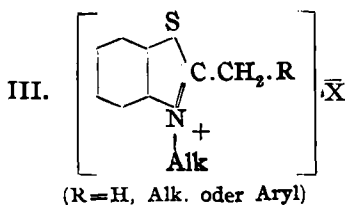
³) B. 57, 685 [1924].

Gründen zu erwartenden Farbstoffes (I), sondern unter Erzeugung des niedrigeren Vinylen-Homologen des Astraphloxins (II, $Y = :C(CH_3)_2$) verläuft.



Hierbei findet also eine sehr merkwürdige Ketten-Verkürzung unter Ausstoßung von Cyanwasserstoff statt⁴⁾. Dementsprechend besitzen die Produkte II grüngelbe Farbe, während nach I konstituierte Substanzen zweifellos violettblaue Farbstoffe darstellen würden.

Fast zur genau gleichen Zeit sind Fisher und Hamer⁵⁾ zu einem ganz ähnlichen Resultat gekommen; nur haben sie an Stelle der Indoleninium-Salze solche des α -Methyl-*N*-alkyl-benzthiazoliums (III, $R = H$) verwendet. Sie erhielten hierbei ebenfalls nicht Farbstoffe vom Typus I, sondern — infolge Abspaltung von HCN — Verbindungen vom Typus II ($Y = S$). Auf diese Weise sind also die bisher nur ziemlich schwierig⁶⁾ zugänglich gewesenen gelben Anfangsglieder der Thiocyanin-Reihe leicht zu gewinnen. Fisher und Hamer haben die Reaktion auch auf Naphthothiazole, sowie auf einfache μ -Methyl-thiazole übertragen.



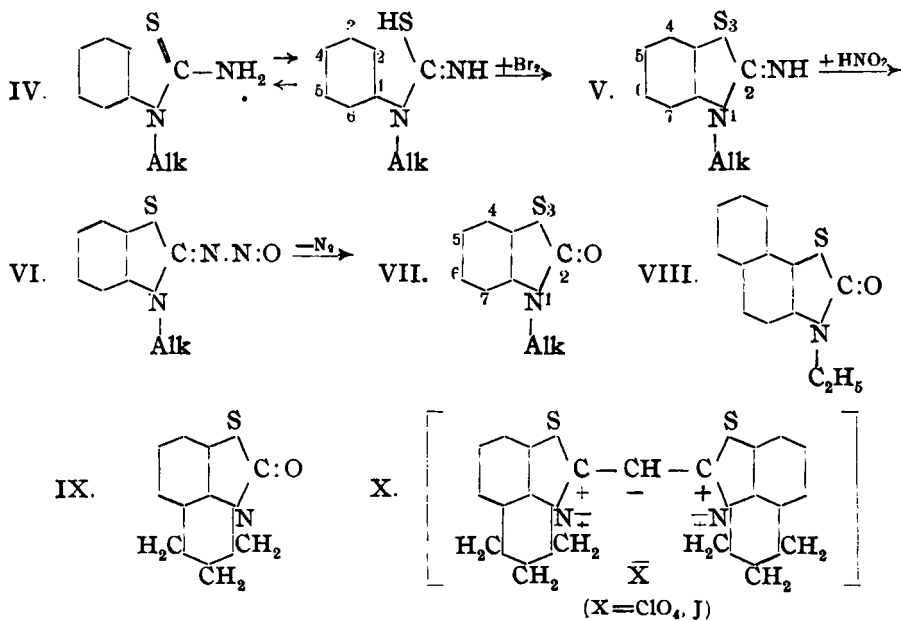
Die Veröffentlichung der beiden englischen Forscherinnen gibt uns Veranlassung, schon heute über eine neue, ebenfalls eigenartige und verhältnismäßig glatt verlaufende Bildungsweise der gleichen Thiocyanine zu berichten, obwohl die einzelnen Phasen der Reaktion noch nicht völlig geklärt werden konnten.

In der Absicht, neue, zur Herstellung heterocyclischer Polymethinfarbstoffe geeignete α -Methyl- (bzw. α -Äthyl- und α -Benzyl-)*N*-alkyl-benzthiazoliumsalze (III) aufzubauen, haben wir Grignardsche Verbindungen mit *N*-Alkyl-benzthiazolonen (VII) umgesetzt, die nach dem von

⁴⁾ Verschiedene Fälle einer ähnlichen Ketten-Verkürzung bei Heterocyclo-strepto-Polymethinfarbstoffen sind von dem einen von uns (König) gemeinsam mit R. Stamm (vergl. dessen Dissertat.: Über Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe der Cyaninreihe, Dresden 1925) beobachtet worden, worüber in anderem Zusammenhange bald berichtet werden wird. ⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 187, 2502 [1930].

⁶⁾ vergl. Mills, Journ. chem. Soc. London 121, 455 [1922], 123, 2804 [1923].

Hugershoff⁷⁾ verbesserten Besthornschen⁸⁾ Verfahren relativ bequem erhalten werden können:



Auf diesem Wege haben wir u. a. aus *N*-Äthyl-*p*-toluidin das 1-Äthyl-5-methyl-benzthiazolon, aus *N*-Äthyl- β -naphthylamin das Naphthothiazolon (VIII), sowie aus Tetrahydro-chinolin das tricyclische Thiazolon (IX) aufgebaut, während sich die Umwandlung des Dihydro- α -methyl-indols nur bis zu der Stufe des Harnstoffs (IV) bewerkstelligen ließ. Auch bei Versuchen zur Synthese der isologen Selen-Verbindungen hatten wir bis jetzt noch nicht den gewünschten Erfolg⁹⁾.

Als wir nun jene Thiazolone (VII) mit Äthyl- bzw. Benzyl-magnesiumjodid umsetzten, erhielten wir tatsächlich über die entsprechenden Methylenbasen hinweg die erwarteten quartären Perchlorate (III, R = C₂H₅ bzw. CH₂.C₆H₅, X = ClO₄). Mit Methyl-magnesiumjodid verlief dagegen die Reaktion ganz anders: Aus dem beim Zusammengeben der Komponenten in ätherisch-benzolischer Lösung sich abscheidenden öligen Additionsprodukte entwickelte sich ein Gas. Besonders in der Kälte war eine lang andauernde Bläschen-Bildung zu beobachten. Beim Aufarbeiten eines solchen Reaktionsgemisches, das zuvor noch längere Zeit erwärmt worden war, konnte so gut wie keine Methylenbase erhalten werden. Dafür fielen beim Ansäuern bräunliche Produkte aus, die sich nach dem Umkrystallisieren als gelbe, basische, auf Kunstseide sehr schön grün fluoreszierende Farbstoffe erwiesen. Ihre Analyse und ihre spektroskopische Untersuchung ergab die Identität mit den

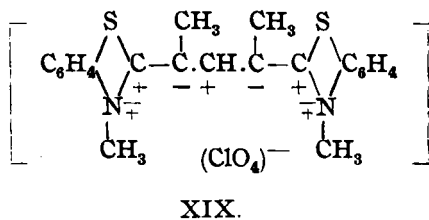
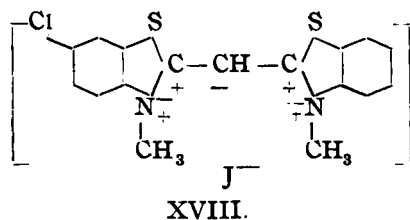
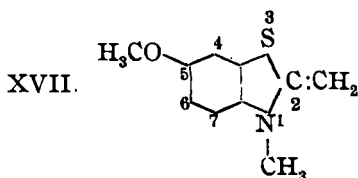
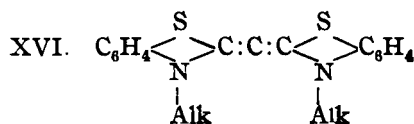
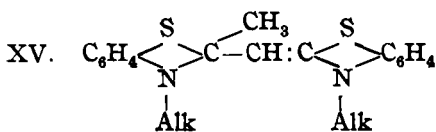
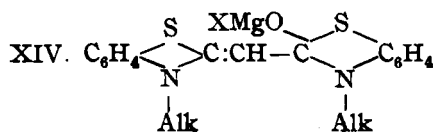
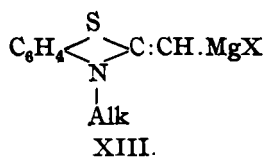
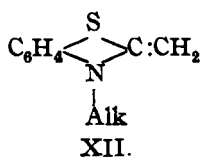
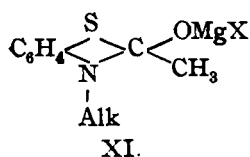
⁷⁾ B. 34, 3130 [1901], 36, 3121 [1903].

⁸⁾ B. 43, 1519 [1910].

⁹⁾ Dagegen ist es auf anderem Wege gelungen, α -Methyl-benzselenzoliumsalze darzustellen und in Polymethinfarbstoffe überzuführen (vergl. die Dissertation von Fr. I. Julius: Heterocyclische Polymethinfarbstoffe aus α - und γ -Methyl-cyclammonium-Salzen, Dresden 1929). Über ihren Inhalt wird demnächst berichtet werden.

A. W. Hofmann-Millsschen Thiocyaninen, bzw. ihre Zugehörigkeit zu dieser Farbstoffgruppe. Als interessanteste unter den neu dargestellten Substanzen dieser Art sei X hervorgehoben. Sie bildete sich ziemlich glatt aus IX. Bemerkenswert ist, daß die Jodide der gelben Thiocyanine eine Art innerer Komplexsalze darstellen, denn das Jod ist mit AgNO_3 nicht fällbar.

Die Frage, wie der hier in Erscheinung getretene merkwürdige Reaktionsablauf zu erklären ist, kann noch nicht mit völliger Sicherheit beantwortet werden. Von den mancherlei Deutungs-Möglichkeiten scheinen uns die folgenden der Wahrheit am nächsten zu kommen, die sich beide auf die — allerdings erst noch exakt zu beweisende — Annahme gründen, daß das bei der Umsetzung entwickelte Gas Methan gewesen ist: Nach der einen Auffassung verlöre 1 Mol. des Additionsproduktes (XI) Magnesiumoxyjodid (das als Organosol gelöst bleiben könnte) und ginge in die Methylenbase XII über¹⁰). Letztere könnte sich in Analogie zum Indol¹¹) mit Methylmagnesiumjodid unter Abspaltung von CH_4 in XIII verwandeln, worauf sich diese Substanz mit unumgesetztem Thiazolon in der normalen Weise zu XIV kondensieren würde, das — als Derivat der Pseudobase eines Thiocyanins — bei Säure-Einwirkung natürlich sofort in den Farbstoff II ($\text{Y} = \text{S}$) übergehen müßte. Hiernach käme also dem intermediären Auftreten der Methylenbase (XII) und ihrem Übergang in ein Grignardsches Reaktiv besondere Bedeutung zu.



¹⁰) vergl. hierzu: Brunner, B. 37, 575; Journ. prakt. Chem. [2] 84, 220; König u. Meier, Journ. prakt. Chem. [2] 109, 339 [1925].

¹¹) Oddo, Gazz. chim. Ital. 39, I 649 [1909], 44, I 482 [1914]; K. Hess u. Wissing, B. 47, 1418 [1914].

Daß es uns bei einem ad hoc angestellten Versuche nicht gelungen ist, aus Methyl-magnesiumjodid und der Emil Fischerschen Methylen-indolinbase (die wir wegen ihrer leichteren Zugänglichkeit verwendeten) die Bildung einer magnesium-organischen Verbindung vom Typus XIII durch die üblichen Reaktionen nachzuweisen, spricht allerdings gegen die vorgebrachte Auffassung.

Immerhin dürfte ihr zurzeit noch etwas größere Wahrscheinlichkeit inne-
 wohnen als der nachstehend dargelegten: Hiernach müßte das Additions-
 produkt (XI) mit seiner — durch MgX substituierten — Hydroxylgruppe
 (die aus Analogie-Gründen als sehr reaktionsfähig angesehen werden kann)
 auf die auch hier wieder als Zwischenphase anzunehmende Methylenbase
 (XII) unter Kondensation zu XV einwirken. Aus diesem asymmetrischen
 Produkte, bei dem man eine gewisse Tendenz zum Symmetrisch-werden vor-
 aussetzen darf, könnte sich weiterhin unter Methan-Abspaltung vorüber-
 gehend das Allen-Derivat (XVI) bilden, das selbstverständlich außerordent-
 lich leicht ein Äquivalent Säure unter Erzeugung des ebenfalls symmetrisch
 gebauten Thiocyanins addieren müßte. Die angenommene Abspaltung von
 CH₄ aus XV mag zwar zunächst etwas merkwürdig erscheinen, sie hat aber
 in gewisser Beziehung ein Analogon in der von Freund¹³⁾ beobachteten
 Rückbildung von Brillantgrün aus Tetraäthyl-diamino-triphenyl-äthyl-methan,
 die kaum anders als unter Äthan-Eliminierung vor sich gehen kann.

Keinesfalls ist aber daran zu zweifeln, daß die Methylenbasen bei der
 Farbstoffbildung eine wichtige Rolle spielen, denn als Stützen hierfür können
 die Ergebnisse folgender orientierender Versuche dienen: Methyl-magne-
 siumjodid wurde zunächst allein mit der von König und Stühmer¹³⁾
 beschriebenen Methylenbase XVII erwärmt, worauf nach einiger Zeit
 N-Methyl-benzthiazolon zugegeben wurde. Beim Aufarbeiten ergaben
 sich sehr geringe Mengen eines gelben Thiocyanins, die zwar nicht zur Analyse
 ausreichten, deren spektroskopische Untersuchung es aber sehr wahrschein-
 lich machte, daß das erwartete 5-Methoxy-thiocyanin (analog XVIII)
 vorliegt. Die Substanz weist nämlich eine scharfe Bande bei 438 $\mu\mu$ auf,
 während beim analogen unsubstituierten Thiocyanin das Maximum der Ab-
 sorption bei 425 $\mu\mu$ liegt.

Ganz konform verlief ein Versuch mit 5-Chlor-2-methylen-benz-
 thiazolin¹⁴⁾. In diesem Falle konnte sogar das *asymm.* Thiocyanin XVIII
 durch die Analyse identifiziert werden.

Schließlich sei noch etwas über die Umsetzung von Äthyl-magnesium-
 jodid mit N-Methyl-benzthiazolon bemerkt: Dabei entsteht, wie bereits er-
 wähnt, zwar fast ausschließlich ein N-Methyl- α -äthyl-benzthiazolium-
 salz (vergl. III) — das als solches u. a. durch seine Überführung in das 8.2'-
strepto-Monovinylen-thiocyanin (XIX) gekennzeichnet werden konnte, —
 daneben wurden aber auch sehr geringe Mengen eines gelben Thiocyanins
 beobachtet, das wohl nur unter Abspaltung von Äthan gebildet worden sein
 kann und demgemäß das 8-Methyl-Derivat von II (Y = S) darstellen
 dürfte.

¹²⁾ B. 42, 1120 [1909].

¹³⁾ B. 61, 2071 [1928].

¹⁴⁾ König u. Stühmer, B. 61, 2069 [1928]. Der hier angegebene Schmp. 145°
 für die Methylenbase ist zu niedrig; bei erneuter Darstellung der Substanz fanden wir
 152°.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete, insbesondere die Umsetzung der Nitrosoverbindungen VI mit Methyl-cyclammonium-Salzen, möchten wir uns vorbehalten.

Beschreibung der Versuche.

I. Thio-harnstoff-Derivate.

asym. *N*-Äthyl-*N*-*p*-tolyl-thioharnstoff (vergl. IV): Analog den Vorschriften von Gebhardt¹⁵⁾ wurden 90 g *N*-Äthyl-*p*-toluidin mit Salzsäure und Kongopapier als Indicator neutralisiert. Das Chlorhydrat wurde nicht erst isoliert, sondern sofort mit einer wäßrigen Lösung von 100 g Rhodankalium auf dem Wasserbade eingedampft und dann noch einige Stunden weiter erhitzt. Der gelbliche Thio-harnstoff ließ sich nach dem vorsichtigen Auswaschen des gebildeten KCl aus Alkohol umkrystallisieren. Farblose Tafeln, wenig löslich in Wasser, Äther, Ligroin. Ausbeute ca. 80 g = 62% d. Th. Schmp. 99°.

0.1183 g Sbst.: 0.1412 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄N₂S (194.2). Ber. S 16.51. Gef. S 16.39.

N-Äthyl-*N*-β-naphthyl-thioharnstoff (analog IV): Aus 50 g *N*-Äthyl-β-naphthylamin-Chlorhydrat¹⁶⁾ und 40 g Rhodankalium beim Eindampfen der wäßrigen Lösung. Aus Alkohol erhält man gelbliche Krystalle vom Schmp. 155°. Ausbeute 60% d. Th.

0.2826 g Sbst.: 29.7 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₃H₁₄N₂S (230). Ber. N 12.2. Gef. N 12.3.

Thiokohlensäure-amid-α-methyl-indolid (α-Methyl-indolin-*N*-thiocarbonsäure-amid) (analog IV): Das Chlorhydrat aus 22 g Dihydro-α-methyl-indol wurde mit der wäßrigen Lösung von 25 g Rhodankalium eingedampft. Der Thio-harnstoff konnte aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Ausbeute 18 g. Derbe, schwach bläulich fluoreszierende Tafeln vom Schmp. 104°.

0.1232 g Sbst.: 0.1484 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂N₂S (192.2). Ber. S 16.69. Gef. S 16.55.

Thiokohlensäure - amid - tetrahydro - chinolid (Tetrahydrochinolin-*N*-thiocarbonsäure-amid) (analog IV): 35 g Tetrahydrochinolin wurden mit HCl neutralisiert und mit einer wäßrigen Lösung von 50 g Rhodankalium versetzt. Binnen kurzem erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Es hatte sich offenbar das Rhodanid der Base abgeschieden, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 120° zeigte. Man dampfte, wie in den vorigen Beispielen, die Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei das Rhodanid zunächst wieder in Lösung ging. Der Thio-harnstoff wurde durch Auskochen des Verdampfungs-Rückstandes mit 50-proz. Alkohol und Tierkohle in Gestalt feiner, seidiger Nadelchen gewonnen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren rein weiß waren. Ihr Schmp. lag bei 141°. Ausbeute ca. 25 g.

0.1271 g Sbst.: 0.1545 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂N₂S (192.2). Ber. S 16.69. Gef. S 16.70.

¹⁵⁾ B. 17, 2093 [1884].

¹⁶⁾ B. 26, 193 [1893].

II. Benzthiazolin-Derivate.

1-Äthyl-2-imido-5-methyl-benzthiazolin (vergl. V): In Anlehnung an die Vorschriften von Besthorn¹⁷⁾ werden 30 g *asymm.* Äthyl-*p*-tolyl-thioharnstoff in 120 ccm Chloroform gelöst und in einem weithalsigen Rundkolben unter Rühren und Kühlen nach und nach mit 26 g Brom, in 30 ccm Chloroform gelöst, versetzt. Auf dem Wasserbade wird nun das Chloroform abdestilliert, wobei HBr in Strömen entweicht. Das zurückbleibende gelbliche Salz wird mit etwas SO₂-Lösung behandelt, in Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus der farblosen Lösung krystallisiert beim Erkalten das Bromhydrat der Base in farblosen Nadeln aus. Mit Natronlauge kann man aus der heißen Lösung die freie Base ausfällen, die nach einigen Stunden krystallin wird und so gleich für die folgende Nitrosierung verwendet werden kann. Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Ligroin um. Schmp: 104°. Bromhydrat: Schmp. 291–292° unt. Zers. Vorher Dunkelfärbung. Ausbeute 22 g Base.

0.1683 g Sbst.: 0.1149 g AgBr.

C₁₀H₁₂N₂S, HBr (273.1). Ber. Br 29.26. Gef. Br 29.05.

1-Äthyl-2-imino-β'-naphthiazolin (vergl. V): 20 g *asymm.* Äthyl-β-naphthyl-thioharnstoff werden in 60 ccm Chloroform gelöst. Dazu werden 16 g Brom in 50 ccm Chloroform gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie im vorhergehenden Falle. Die aus Ligroin umkrystallisierte Base zeigt den Schmp. 130°. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren 14 g = 70% d. Th.

0.0762 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₂H₁₂N₂S (228). Ber. N 12.3. Gef. N 12.6.

1.7-Trimethylen-2-imino-benzthiazolin (analog V bzw. IX): 25 g des oben beschriebenen *asymm.* Thioharnstoffs aus Tetrahydrochinolin werden, in 100 ccm Chloroform gelöst, mit 25 g Brom in 25 ccm Chloroform bromiert und wie oben aufgearbeitet. Das Bromhydrat schmilzt unt. Zers. bei 328°.

0.1446 g Sbst.: 0.0993 g AgBr.

C₁₀H₁₀N₂S, HBr (271.1). Ber. Br 29.48. Gef. Br 29.23.

Als versucht wurde, auf ganz analoge Weise das entsprechende Dihydro-α-methyl-indol-Derivat aus α-Methyl-indolin-*N*-thiocarbonsäure-amid darzustellen, konnten trotz zahlreicher Variationen der Versuchs-Bedingungen immer nur harzige Massen erhalten werden. Vielleicht wirkt das Halogen dehydrierend auf das Dihydro-Derivat und hernach substituierend auf den gebildeten Indol-Abkömmling ein.

1-Äthyl-2-[nitroso-imino]-5-methyl-benzthiazolin (analog VI): 20 g 1-Äthyl-2-imino-5-methyl-benzthiazolin werden in 150 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit 60 ccm Nitrit-Lösung 1:5 unter langsamem Turbinieren tropfenweise versetzt. Unterhalb 10° reagiert die salpetrige Säure mit der Iminogruppe der Base zu langsam, sodaß nitrose Gase aus der Eisessig-Lösung entweichen. Der erste Tropfen der Nitrit-Lösung ruft manchmal eine sofort wieder verschwindende, tiefblaue Färbung hervor. Unter Rotfärbung beginnt sich dann die Nitrosoverbindung abzuscheiden. Nach kurzer Zeit ist ein Brei wundervoller, orangeroter, seidiger Nadelchen entstanden, die am besten aus Methylalkohol oder Chloro-

¹⁷⁾ B. 48, 1519 [1910].

form umkrystallisiert werden. Langsam erhitzt, schmelzen sie bei 141° unter lebhafter Zersetzung, schnell erhitzt, verpuffen sie etwa 5° höher. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther und Wasser.

0.1335 g Sbst.: 22.1 ccm N (18° , 749 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3S$ (221.2). Ber. N 19.04. Gef. N 19.14.

1-Äthyl-2-[nitroso-imino]- β -naphthiazolin (analog VI bzw. VIII): Die Darstellung erfolgte wie bei der vorherbeschriebenen Verbindung, indem 14 g 1-Äthyl-2-imino-naphthiazolin, in 70 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm Natriumnitrit-Lösung 1:5 versetzt wurden. Die ausgefallene Nitrosoverbindung ließ sich aus Chloroform umkrystallisieren. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 158° unt. Zers.

0.1122 g Sbst.: 15.9 ccm N (20° , 767 mm).

$C_{13}H_{11}ON_3S$ (257). Ber. N 16.3. Gef. N 16.7.

1.7-Trimethylen-2-[nitroso-imino]-benzthiazolin (analog VI bzw. IX): 15 g 1.7-Trimethylen-2-imino-benzthiazolin werden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit 45 ccm Natriumnitrit-Lösung 1:5 tropfenweise versetzt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich in feinen Nadeln ab, die beim Stehen in derbe, orangefarbene Krystalle übergeben. Sie sind aus Methanol oder aus Chloroform umkrystallierbar. Beim langsamen Erhitzen liegt ihr Schmp. bei 149° (unt. Zers.), beim schnellen erfolgt Verpuffung bei etwa 154° . Ausbeute ca. 16 g.

0.1154 g Sbst.: 19.3 ccm N (19° , 750.3 mm).

$C_{10}H_9ON_3S$ (219.2). Ber. N 19.17. Gef. N 19.30.

1-Äthyl-5-methyl-benzthiazolon (analog VII): 15 g Nitrosoverbindung (analog VI) werden in einem geräumigen Kolben in ca. 100 ccm Xylol unter Erwärmen gelöst. Die Temperatur wird dann vorsichtig bis zum Siedepunkt gesteigert, in dessen Nähe die Stickstoff-Abspaltung beginnt, wobei die anfangs blutrote Lösung allmählich entfärbt wird. Da die Reaktion infolge der großen Wärme-Tönung leicht sehr heftige Formen annimmt, und das Xylol sogar aus dem Kühler überschäumt, verfährt man am besten so, daß man zuerst nur etwa 3 g Nitrosoverbindung in Xylol löst und verkocht. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung gibt man unter Lüften des Kühlers wieder eine kleine Portion Nitrosoverbindung zu, die ohne weitere äußere Wärmezufuhr sofort N_2 abspaltet. Wenn so nach und nach die gesamte Nitrosoverbindung eingetragen ist, wird die Xylol-Lösung, die jetzt das Benzthiazolon enthält, noch bis zur Entfärbung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, worauf man das Xylol größtenteils abdestilliert. Das zurückgebliebene Xylol-Thiazolon-Gemisch wird in einem Claisen-Kolben mit tief liegendem, weitem Ansatzrohr der Vakuum-Destillation unterworfen. Bei etwa 20 mm Druck geht das Xylol über. Nach Wechseln der Vorlage und Ausschaltung des Kühlers folgt bei ca. 1 mm Druck zwischen 130° und 133° das Benzthiazolon. Hierbei muß man wegen des hohen Schmelzpunktes dieser Substanz das Ansatzrohr des Kolbens etwas anheizen. Aus Äther krystallisiert das 1-Äthyl-5-methyl-benzthiazolon in farblosen Nadeln vom Schmp. 58° . Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute fast quantitativ.

0.1231 g Sbst.: 0.1470 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{11}ONS$ (193.2). Ber. S 16.60. Gef. S 16.40.

N-Äthyl- β -naphthiazolon (VIII): Die Zersetzung der entsprechenden Nitroso-iminoverbindung erfolgt glatt. Durch Vakuum-Destillation er-

hält man ein unter 5 mm Druck bei 200°, unter 13 mm bei 230° übergehendes Öl, dessen Schmp. nach dem Erstarren bei 124° liegt. Ausbeute 90% d. Th.

0.1522 g Sbst.: 0.1562 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁ONS (229). Ber. S 14.0. Gef. S 14.1.

1.7-Trimethylen-benzthiazolon (IX): Entsteht in fast quantitativer Ausbeute aus der zugehörigen Nitroso-iminverbindung. Siedet bei ca. 3 mm Druck zwischen 182° und 185°. Aus Äther farblose Krystalle vom Schmp. 77°.

0.1350 g Sbst.: 0.1623 g BaSO₄.

C₁₀H₉ONS (191.2). Ber. S 16.78. Gef. S 16.50.

III. Quartäre Salze.

1-Methyl-2-äthyl-benzthiazolium-perchlorat: 4.7 g Äthyljodid, 0.8 g Magnesium und 18 ccm Äther werden zusammengegeben. Ist die Bildung der Grignard-Verbindung vollzogen, läßt man 2.5 g Benzthiazolon in 30 ccm Benzol tropfenweise zulaufen. Daraufhin wird noch 2–3 Stdn. erhitzt. Man kann deutlich 2 Schichten wahrnehmen. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Es bilden sich winzige Mengen eines gelben Farbstoffs. Nach Abtrennung des Benzols vom Wasser wird die wäßrige Lösung eingedampft. Der schmierige Rückstand wird von neuem in wenig heißem Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Dann wird schnell filtriert und das Filtrat mit heißer, konz. NaClO₄-Lösung versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren schöne, hellgelbe Blättchen aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen werden. Schmp. 137°.

3.506 mg Sbst.: 5.574 mg CO₂, 1.312 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄NCIS (277.5). Ber. C 43.3, H 4.3. Gef. C 43.4, H 4.2.

1-Methyl-2-benzyl-benzthiazolium-perchlorat: 1.5 g 1-Methyl-benzthiazolon in benzolischer Lösung werden zu einer Lösung von 2 Mol. Benzyl-magnesiumchlorid, die aus 2.3 g Benzylchlorid, 0.46 g Magnesiumspänen und 20 ccm absol. Äther dargestellt wird, tropfenweise zugegeben, wobei das Additionsprodukt als weißer Niederschlag ausfällt. Nach 3-stdg. Erhitzen wird die Lösung mit einem Gemisch von Eis + NH₄Cl, das eine Temperatur von etwa –10° erreicht, zersetzt, mit HCl angesäuert, dann mit NaOH alkalisch gemacht, worauf man die Methylen-Base ausäthert. Die ätherische Lösung wird mit HClO₄ durchgeschüttelt. Nach 12-stdg. Stehen scheidet sich das 2-Benzyl-benzthiazol-methyl-perchlorat ab, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute ca. 0.4 g. Schmp. 146°.

3.9313 mg Sbst.: 2.200 mg AgCl.

C₁₅H₁₄O₄NCIS (339.6). Ber. Cl 10.44. Gef. Cl 10.44.

In Essigsäure-anhydrid kann das Perchlorat mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zum entsprechenden Benzyliden-Farbstoff kondensiert werden, der bei etwa 505 μμ sein Absorptionsmaximum als unscharfe Bande hat.

IV. Thiocyanine.

1.1'-Dimethyl-thiocyanin-jodid (II, Y = S, X = J): 4 g 1-Methyl-benzthiazolon¹⁸⁾ wurden in benzolischer Lösung mit 2 Mol. CH₃.MgJ

¹⁸⁾ Darstellung nach Besthorn, B. 43, 1524 [1910].

zur Reaktion gebracht. Beim Zutropfen der Thiazolon-Lösung schied sich am Boden ein Öl aus. Nach 3-stdg. Erhitzen und Zersetzen der Lösung mit Eiswasser und Salzsäure wurde ein gelber Farbstoff erhalten, der aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden konnte. Er war recht schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther und Ligroin. Der Schmelzpunkt lag bei raschem Erhitzen bei 293°. Die Analyse und das scharfe Absorptionsmaximum bei 425 $\mu\mu$, sowie die Art der Entstehung machen es sicher, daß hier das 1.1'-Dimethyl-thiocyanin-jodid vorliegt, obwohl Mills nur den Schmp. 280° gefunden hat.

0.1114 g Sbst.: 0.1176 g BaSO₄.

C₁₇H₁₆N₂S₂ (438.2). Ber. S 14.64. Gef. S 14.50.

Perchlorat: Wird durch Umsetzung des Jodids mit NaClO₄-Lösung und Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid erhalten. Gelbe Nadeln vom Schmp. 310—311°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther. Absorptionsmaximum: ca. 423—424 $\mu\mu$. Leuchtet unter der Analysen-Quarzlampe höchst intensiv gelbgrün.

0.1931 g Sbst.: 0.2160 g BaSO₄.

C₁₇H₁₆O₄N₂ClS₂ (410.7). Ber. S 15.62. Gef. S 15.36.

Benzthiazolon, Fischersche Base und CH₃.MgJ: Derselbe Farbstoff wurde auch erhalten, als die Umsetzung in der Weise vorgenommen wurde, daß die Grignard-Lösung erst längere Zeit mit der äquivalenten Menge Fischerscher Base erwärmt und danach mit dem Benzthiazolon noch 2 Stdn. erhitzt wurde.

4.194 mg Sbst.: 7.017 mg CO₂, 1.370 mg H₂O, 0.009 mg Rückstand.

Thiocyanin C₁₇H₁₆N₂S₂ (438). Ber. C 46.6, H 3.4.

„Gemischtes“ Indothiocyanin C₂₀H₁₁N₃SJ (448). Ber. C 53.6, H 4.7.

Gef. C 45.7. H 3.6.

1.1'-Diäthyl-5.5'-dimethyl-thiocyanin-jodid (analog II, Y = S): Zu einer Lösung von Magnesium-jodmethyl (2 Mol.), die man aus 8.8 g CH₃J, 1.5 g Magnesiumspänen und 35 ccm absol. Äther wie üblich dargestellt hat, werden unter Eiskühlung 5 g 1-Äthyl-5-methyl-benzthiazolon, in thiophen-freiem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, gegeben. Jeder einfallende Tropfen der Thiazolon-Lösung verursacht eine vorübergehende Ausscheidung, die aber sofort wieder in Lösung geht. Nach etwa 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler, der durch ein Chlorcalcium-Rohr verschlossen ist, wird das Reaktionsgemisch mit Eis versetzt. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl fällt ein gelber Körper aus, der mit braunen Harzen etwas verunreinigt und in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Aus Methyl- oder Äthylalkohol krystallisiert er in gelben Nadeln vom Schmp. 290°. Tannierte Kunstseide wird gelb angefärbt und zeigt dann grünliche Fluorescenz. In äthylalkohol. Lösung hat der Farbstoff bei 432 $\mu\mu$ eine scharfe Absorptionsbande.

Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol war die Substanz noch nicht ganz rein.

0.1360 g Sbst.: 0.0658 g AgJ. Gef. J 26.15.

Nach weiterem 2-maligen Umlösen aus Methylalkohol wurde folgendes Analysenergebnis erhalten:

0.1538 g Sbst.: 0.0740 g AgJ.

C₂₁H₂₃N₂S₂ (494.2). Ber. J 25.70. Gef. J 26.01.

Die Ausbeute an reinem Jodid betrug ca. 3 g.

Farbstoffperchlorat: Versetzt man die methylalkohol. siedende Farbstoff-jodid-Lösung mit methylalkohol. NaClO_4 -Lösung, so fällt das Perchlorat aus, das am besten aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wird. Goldgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 290° dunkel färben und bei 317° unt. Zers. schmelzen.

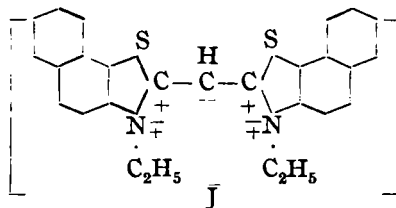
0.2675 g Sbst.: 0.2654 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$ (466.8). Ber. S 13.74. Gef. S 13.63.

Umsetzung der Thiazolone in rein ätherischer Lösung mit $\text{CH}_3\text{.MgJ}$: Gibt man zu der fertigen $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ -Lösung das Thiazolon in ätherischer Lösung, so scheidet sich das Additionsprodukt als farbloses Öl ab. Nach 5–6-stdg. Erhitzen erhält man beim Aufarbeiten dieselben gelben Farbstoffe in fast derselben Ausbeute wie beim Arbeiten in gemischt ätherisch-benzolischer Lösung. Ein Teil des Thiazolons wird jeweils unverändert zurückgewonnen. Wenn man nach dem Vereinigen der ätherischen Thiazolon-Lösung mit dem $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ höchstens $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden erhitzt und dann sofort zersetzt, so kann man nach dem Abtrennen der ätherischen Schicht, aus der rund 90% des angewandten Thiazolons unverändert zurückzuerhalten sind, aus der wäßrigen salzsauren Schicht etwas Methylen-Base nach Zugabe von NH_4Cl und Alkali ausäthern. So konnte allerdings nur sehr wenig 1-Äthyl-2.5-dimethyl-benzthiazolium-perchlorat gewonnen werden. Das Salz wurde durch die Kondensation mit Ortho-ameisensäure-ester identifiziert, die in Essigsäure-anhydrid-Lösung zu einem violettrotten Farbstoffe führte, dessen Absorptionsmaxima in alkohol. Lösung bei 565 und $526 \mu\mu$ lagen. Mills gibt für sein 1.1'-Diäthyl-5.5'-dimethyl-carbothiocyanin-jodid als Absorptionsmaxima 563 und $529 \mu\mu$ an. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen also die Absorptionsmaxima überein.

Läßt man das Gemisch von Benzthiazolon in ätherischer Lösung mit $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ bei Zimmer-Temperatur stehen, so kann man nach 2 Stdn. beobachten, daß aus dem Additionsprodukt, das als farbloses Öl am Boden des Kolbens liegt, winzige Gasbläschen aufsteigen und durch die darüber befindliche ätherische Schicht entweichen. Diese Gasentwicklung ist nach etwa 30–40 Stdn. beendet. Die dann rotbraun gewordene Lösung gibt nach dem Zersetzen mit Eis und HCl wieder den (zunächst mit braunen Harzen verunreinigten) gelben Farbstoff.

1.1'-Diäthyl-4.5, 4'.5'
-dibenz-2.2'-thiocyanin-jodid



5.7 g dest. Naphthiazolon, gelöst in 40 ccm thiophen-freiem, über Natrium getrocknetem Benzol, wurden zu einer Grignard-Lösung aus 8.8 g Jodmethyl und 1.5 g Magnesium langsam zutropfen gelassen und dann 3 Stdn. erhitzt. Beim Zersetzen mit Eis und Ansäuern der Reaktionsmischung fiel ein gelber, etwas schmieriger Farbstoff aus, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden konnte. Schmp. 370° .

0.0739 g Sbst.: 0.0591 g BaSO_4 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}_2$ (566.1). Ber. S 11.3 Gef. S 11.0.

1.7.1'.7'-Bis-trimethylen-thiocyanin-jodid (X): 4 g Thiazolon (IX) werden in benzolischer Lösung mit 2 Mol. $\text{CH}_3\text{.MgJ}$, die aus 7.1 g CH_3J und 1.2 g Magnesiumspänen bereitet werden, zusammengebracht. Es scheidet sich ein fast farbloses Öl ab. Nach 3-stdg. Erhitzen und nach dem Zersetzen fällt der gelbe Farbstoff aus, der durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten braunen Schmierern befreit wird. Er ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird am besten aus siedendem Nitro-benzol umkristallisiert, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Kleine, gelbe Nadeln, die sich bei 300° dunkel färben, bei 360° aber noch nicht geschmolzen sind. Absorptionsmaximum: ca. $427 \mu\mu$.

0.1380 g Sbst.: 0.1310 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{JS}_2$ (490.2). Ber. S 13.08. Gef. S 13.04.

Perchlorat: Entsteht aus dem Jodid durch Umsetzung mit NaClO_4 in Methanol-Lösung. Schmp. über 360° . Zeigt unter der Analysen-Quarzlampe intensive grüne Luminescenz.

Versuch zur Darstellung von 1.1'-Dimethyl-5-methoxy-thiocyanin-jodid (analog XVIII): 1 g der reinen Methylen-Base aus 1.2-Dimethyl-5-methoxy-benzthiazolium-jodid¹⁹⁾ (XVII) wurde in benzolischer Lösung zu der äquivalenten Menge $\text{CH}_3\text{.MgJ}$, die aus 0.74 g CH_3J und 0.13 g Magnesiumspänen bereitet war, zugegeben, wobei sich ein gelblicher Niederschlag ausschied. Nach knapp 1-stdg. Erhitzen wurde unter Kühlen die äquivalente Menge *N*-Methyl-benzthiazolon (0.86 g), in Benzol gelöst, hinzugefügt und wieder 1—2 Stdn. zum Sieden erhitzt, worauf wie üblich zersetzt wurde. Neben einem in Alkohol leicht löslichen Produkt, dem quartären Benzthiazoliumsals aus der nicht umgesetzten Methylen-Base, schied sich ein in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslicher gelber Farbstoff ab, dessen sehr geringe Menge eine Reindarstellung und Analyse nicht möglich machte. Tannierte Kunstseide wurde, wie von den anderen Thiocyaninen, mit gelber Farbe, die nach Grün fluoresciert, angefärbt. Die goldgelbe alkohol. Lösung zeigte bei $437\text{—}438 \mu\mu$ eine scharfe Absorptionsbande. Es ist also wahrscheinlich, daß sich hier das erwartete 1.1'-Dimethyl-5-methoxy-thiocyanin-jodid in kleiner Menge gebildet hatte.

1.1'-Dimethyl-5-chlor-2.2'-thiocyanin-jodid (XVIII): Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 2.8 g Jodmethyl und 0.5 g Magnesium wurden 3.4 g 1-Methyl-2-methylen-5-chlor-benzthiazolin zugegeben. Nach 1-stdg. Erhitzen wurden 3 g Benzthiazolon hinzugefügt, worauf man ebensolange weiter erwärmte. Aufarbeitung wie üblich. Es wurde ein gelber Farbstoff vom Schmp. $288\text{—}289^\circ$ erhalten.

0.1252 g Sbst.: 0.0992 g Halogensilber (1 AgCl : 1 AgJ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ClJS}_2$ (472.5). Ber. Cl 7.51, J 26.86. Gef. Cl 7.43, J 26.59.

1.1'.8.10-Tetramethyl-2.2'-*strepto*-monovinylen-thiocyanin-perchlorat: Das über Phosphorpentoxyd getrocknete rohe 1-Methyl-2-äthyl-benzthiazolium-jodid (s. o.) wird mit Ortho-ameisensäure-ester in Eisessig einige Zeit gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Farbstoffjodid aus. Dieses wird in heißem Wasser gelöst und mit NaClO_4 -Lösung versetzt. Der ausfallende Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

3.000 mg Sbst.: 5.753 mg CO_2 , 1.168 mg H_2O , 0.033 mg Rückstand (NaCl).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$ (464.7). Ber. C 54.3, H 4.6. Gef. C 53.5, H 4.4.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir Hrn. Privatdozenten Dr. Boëtius zu großem Danke verpflichtet.

Der I.-G.-Farbenindustrie Aktiengesellschaft danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

¹⁹⁾ vergl. B. 61, 2071 [1928].