

9.10-Dihydro-acridin

Beim Auflösen von 400 g einer braungelben Rohbasen-Fraktion des Siedebereichs 338 bis 341°, welche vorher nach Möglichkeit acridinfrei gemacht worden war, in 20-proz. Salzsäure unter Kühlung wurde ein dunkelgelber ungelöster Rückstand erhalten (10 g), der nach Trocknen und Umlösen aus Eisessig lange, weiße Nadeln vom Schmp. 170° bildete. Durch Mischprobe mit aus Acridin hergestelltem Dihydroacridin erwies er sich als identisch mit diesem; Sdp.₇₆₄ 348° (unkorr.) (5° höher als Acridin).

57. Hans Beyer und Alfred Kreutzberger: Über Thiazole, X. Mitteil.*): Disazofarbstoffe aus 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') und Versuche zur benzidinartigen Umlagerung der in 4.4'-Stellung unsubstituierten Hydrazothiazole-(2.2')

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]
(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') lassen sich bisdiazotieren und durch Kupplung in Disazofarbstoffe vom Typus des Kongorots überführen. Die 4.4'-disubstituierten Farbstoffe dieser Art zeigen einen hypsochromen Effekt.

Durch Kondensation von Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid mit α -halogenierten Aldehyden erhält man in 4.4'-Stellung unsubstituierte Abkömmlinge des Hydrazothiazols-(2.2'), die keiner benzidinartigen Umlagerung zugänglich sind.

In der IX. Mitteil. haben wir die Darstellung der 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') beschrieben, die aus den Hydrazothiazolen-(2.2') durch eine benzidinartige Umlagerung mittels Phthalsäureanhydrids erhalten werden. Es lag nun nahe, das Verhalten der 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') bei der Diazotierung und anschließenden Kupplung zu untersuchen, um festzustellen, ob im Falle des Ersatzes der Benzolkerne durch Thiazolringe im Benzidin die so darstellbaren Disazofarbstoffe in bezug auf das Problem „Konstitution und Farbe“ merkliche Unterschiede aufweisen.

Die 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') lassen sich in üblicher Weise mit Natriumnitrit bisdiazotieren.

Während die Bisdiazoniumsalze des 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') und des 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolylen-(5.5') in verdünnter Salzsäure bräunliche klare Lösungen ergeben, die nicht lange haltbar sind, ist das hellbraun gefärbte Bisdiazoniumsalz des 2.2'-Diamino-4.4'-diphenyl-dithiazolylen-(5.5') in verdünnter Salzsäure weitgehend unlöslich und relativ beständig.

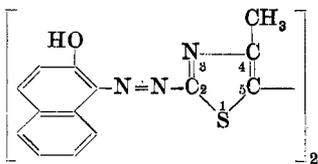
Sowohl die Lösungen der erstgenannten Bisdiazoniumsalze als auch die Suspension des letztgenannten sind wie gewöhnliche Diazoniumsalzlösungen kupplungsfähig. Die Isolierung eines definierten Farbstoffs gelang durch Kupplung von bisdiazotiertem 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolyl-(5.5') mit β -Naphthol, wobei der blaue, symmetrisch gebaute Disazofarbstoff 4.4'-Dimethyl-2.2'-bis-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-dithiazolyl-(5.5') (I) entsteht.

Zu einem besonderen Typus von Disazofarbstoffen führt die Kupplung von bisdiazotierten 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') mit Naphthionsäure in natriumacetat-gepuffertter Lösung. Diese Disazofarbstoffe zeigen in saurer

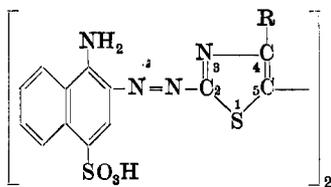
*) IX. Mitteil.: B. 84, 518 [1951].

Lösung einen violetten Farbton, der beim Übergang ins alkalische Gebiet nach Orange umschlägt. Der Farbumschlag ist reversibel. Der Umschlagspunkt liegt im pH-Bereich 1–2. Es handelt sich also um säure-basen-empfindliche Indicatorfarbstoffe. Diese Eigenschaft war durchaus zu erwarten, da es sich bei diesen Disazofarbstoffen um Analoga vom Typus des Kongorots handelt, in dem die Benzolkerne des Diphenyls durch Thiazolringe ersetzt sind.

Wir erhielten so durch Kupplung mit Naphthionsäure aus dem bisdiazotierten 2,2'-Diamino-dithiazolyl-(5,5') das 2,2'-Bis-[1-amino-4-sulfonaphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5,5') (II, R=H) und aus dem bisdiazotierten 2,2'-Diamino-4,4'-dimethyl-dithiazolyl-(5,5') das 4,4'-Dimethyl-2,2'-bis-[1-amino-4-sulfonaphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5,5') (II, R=CH₃). Ferner lieferte bisdiazotiertes 2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl-dithiazolyl-(5,5') das 4,4'-Diphenyl-2,2'-bis-[1-amino-4-sulfonaphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5,5') (II, R=C₆H₅). Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Disazofarbstoffen (II, R=H und R=CH₃) ist das Natriumsalz der Diphenylverbindung (II, R=C₆H₅) in neutralem wäßrigem Medium unlöslich, so daß es in Substanz isoliert werden kann



I.

II; R = H, CH₃, C₆H₅

Bemerkenswert ist die Verschiebung des Farbtons dieser Disazofarbstoffe, besonders des Dimethyl- (II, R=CH₃) und Diphenyl-Derivates (II, R=C₆H₅) gegenüber dem Farbstoff-Typ des Kongorots. Während dieses in saurer Lösung einen blauen und in alkalischer Lösung einen roten Farbton zeigt, sind die genannten neuen Disazofarbstoffe im sauren Medium violett und im alkalischen orangefarben.

Wir führen diesen hypsochromen Effekt darauf zurück, daß durch die Substituenten CH₃ bzw. C₆H₅ die freie Drehbarkeit um die Achse zwischen den beiden C-Atomen der Thiazolringe aufgehoben und infolge dieser sterischen Hinderung die Ausbildung einer coplanaren (ebenen) Konfiguration der Molekel hierdurch nicht mehr möglich ist. Außerdem beeinträchtigt diese sterische Hinderung in gewissem Ausmaße die Wechselwirkung (Konjugation) der beiden Azogruppen über die mittlere Dithiazolylgruppierung hinweg. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich somit in den Bereich kürzerer Wellenlängen. Die Messung der Absorptionsspektren steht noch aus¹⁾.

¹⁾ Über die oben beschriebenen Disazofarbstoffe wurde auszugsweise von A. Kreutzberger auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. am 13. 7. 1950 berichtet (vergl. Angew. Chem. 62, 445 [1950] sowie A. Kreutzberger, Dissertat. (Teil B), Greifswald 1950). In der anschließenden Diskussion wies Herr Dr. A. van Dormael, Mortsel-Antwerpen, darauf hin, daß Analogiefälle für den erwähnten hypsochromen Effekt bei o,o'-substituierten Abkömmlingen der Disazobenzidinfarbstoffe bereits beobachtet wurden. Wir danken Hrn. Dr. van Dormael auch an dieser Stelle für die briefliche Mitteilung nachstehender Literaturangaben: J. S. P. Blumberger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 63, 133 [1944]; R. J. Morris u. W. R. Brode, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 2486 [1948] (C. 1949 II, 29); W. R. Brode u. R. J. Morris, Journ. org. Chem. 13, 200 [1948] (C. 1950 I, 33).

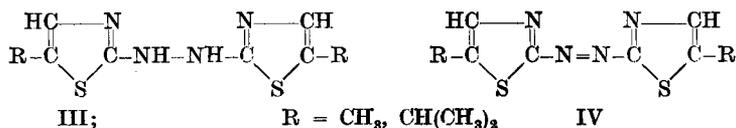
In der IX. Mitteil. wurde weiter über die benzidinartige Umlagerung solcher Hydrazothiazole-(2.2') berichtet, die in den 4.4'-Stellungen je einen Substituenten R und in den 5.5'-Stellungen je ein H-Atom tragen, so daß bei den 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5') die Verknüpfung der beiden Thiazolringe nur in 5.5'-Stellung erfolgt sein kann. Lediglich bei der Stammverbindung der Hydrazothiazole-(2.2'), die sowohl in den 4.4'- als auch 5.5'-Stellungen je ein H-Atom trägt, sind theoretisch noch zwei weitere Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen. Die Verknüpfung der beiden Thiazolkerne könnte im umgelagerten Produkt auch in der 4.4'- bzw. 4.5'-Stellung erfolgt sein. Um der Beantwortung dieser Frage näherzukommen, haben wir die benzidinartige Umlagerung an solchen Hydrazothiazolen-(2.2') durchgeführt, die in 4.4'-Stellung je ein H-Atom und in 5.5'-Stellung je einen Substituenten R tragen.

Wir gelangten zu solchen Derivaten des Hydrazothiazols-(2.2') durch Kondensation von 1 Mol Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid mit 2 Mol α -halogenierten Aldehyden. Die Anwendung von α -Brom-propionaldehyd führte so zum Dihydrobromid des 5.5'-Dimethyl-hydrazothiazols-(2.2'), (III, R=CH₃). Entsprechend lieferte α -Brom-isovaleraldehyd das Dihydrobromid des 5.5'-Diisopropyl-hydrazothiazols-(2.2') (III, R=CH(CH₃)₂).

Aus den wäßrigen Lösungen der Dihydrobromide ließen sich mit Natriumacetat die freien Basen darstellen. Von diesen ist das 5.5'-Diisopropyl-hydrazothiazol-(2.2') gegen Luftsauerstoff ziemlich widerstandsfähig und färbt sich nur ganz allmählich gelblich. Dagegen ist das freie 5.5'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2') gegen Oxydation durch Luftsauerstoff sehr empfindlich. Beim Umkristallisieren fällt die Azoform teilweise mit aus.

Quantitativ konnten diese Hydrazothiazole durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in die entsprechenden Azofornen übergeführt werden; so entstanden das 5.5'-Dimethyl-azothiazol-(2.2') (IV, R=CH₃) in Form bronzefarbener Blättchen und das orangefarbene 5.5'-Diisopropyl-azothiazol-(2.2') (IV, R=CH(CH₃)₂).

Dieses wird allerdings besser durch Zugabe von Natriumnitrit zur wäßrigen Lösung des Dihydrobromids erhalten, da die Oxydation mit Salpetersäure in der Hitze leicht harzige Nebenprodukte liefert und in der Kälte nicht zum Ziele führt. Die weitere Charakterisierung der beschriebenen Hydrazothiazole-(2.2') erfolgte jeweils durch die gut kristallisierenden Diacetylverbindungen.



Wie wir erwartet hatten, verliefen alle Versuche, diese nur in 5.5'-Stellung je einen Substituenten R tragenden Hydrazothiazole-(2.2') benzidinartig umzulagern, erfolglos. Bei Verwendung von konzentrierter Salzsäure als umlagerndem Agens unter den verschiedensten Bedingungen erhielten wir immer nur das Ausgangsmaterial zurück. Bei der Durchführung der benzidinartigen Umlagerung durch Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid wurden keine einheitlichen Produkte gewonnen.

Es gibt bisher in der Literatur allerdings auch keinen Analogiefall, in dem bei einer Benzidinumlagerung der wandernde Rest in die *m*-Stellung eines konjugierten Systems

in bezug auf die verbleibende Aminogruppe eingreift. Die Anlagerung des wandernden Restes erfolgt stets in der *o*- oder *p*-Stellung. Ein solches konjugiertes System liegt auch im Thiazolring vor, nur daß eine -CH:-Gruppe in der normalen konjugierten Gruppierung -CH:CH:CH:CH- durch -N- ersetzt ist. Betrachten wir ferner die Benzidinumlagerung als eine Kationotropie²⁾, so findet der wandernde elektrophile Rest in der *m*-Stellung des konjugierten Systems im Thiazolring nicht das zur Anlagerung notwendige einsame Elektronenpaar vor. Hier trägt das C-Atom auf Grund des A-Effekts des Schlüsselatoms N ($\delta+$)-Charakter.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen ziehen wir den Schluß, daß in dem von uns dargestellten 2.2'-Diamino-dithiazolyl³⁾ eine Verknüpfung der beiden Thiazolkerne in 4.4'-Stellung sehr unwahrscheinlich ist.

Beschreibung der Versuche

4.4'-Dimethyl-2.2'-bis-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-dithiazolyl-(5.5') (I): 1.5 g 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolyl-(5.5')-dihydrochlorid ($\frac{1}{200}$ Mol) werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm rauchender Salzsäure ($\frac{1}{50}$ Mol) versetzt und unter Rühren und Eiskühlung durch Zugabe einer Lösung von 0.7 g Natriumnitrit ($\frac{1}{100}$ Mol) in 10 ccm Wasser diazotiert. Die bräunliche, aber klare Bisdiazoniumsalz-Lösung wird bald unter Rühren zu einer Lösung von 1.5 g β -Naphthol ($\frac{1}{100}$ Mol) in 25 ccm 2*n* NaOH ($\frac{1}{20}$ Mol) hinzugegeben, wobei sofort Blaufärbung eintritt. Nach insgesamt 5stdg. Rühren wird der Farbstoff mit Natriumchlorid ausgesalzen, das Dinatriumsalz abgesaugt und mit Äther nachgewaschen; Ausb. 0.9 g (38.8% d.Th.).

$C_{28}H_{18}O_2N_6S_2Na_2$ (580.6) Ber. N 14.48 S 11.04 Gef. N 14.66 S 10.71

2.2'-Bis-[1-amino-4-sulfo-naphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5.5') (II, R=H): Zu einer Lösung von 1.7 g 2.2'-Diamino-dithiazolyl-(5.5')-dihydrochlorid ($\frac{1}{200}$ Mol) und 1 ccm rauchender Salzsäure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 75 ccm Wasser läßt man unter Eiskühlung und Rühren eine wäßrige Lösung von 0.7 g Natriumnitrit ($\frac{1}{100}$ Mol) hinzuließen. Die rotbraune klare Lösung des Bisdiazoniumsalzes wird dann in eine Lösung von 2.5 g naphthionsaurem Natrium ($\frac{1}{100}$ Mol) und 2 g Natriumacetat ($\frac{1}{4}$ Mol) in 50 ccm Wasser eingegossen, wobei sofort Rotfärbung auftritt. Nach 7stdg. Rühren wird der Farbstoff durch Ansäuern mit Salzsäure als dicker violetter Niederschlag ausgefällt, abgesaugt und getrocknet; Ausb. 3.3 g (100% d.Th.).

$C_{26}H_{18}O_6N_8S_4$ (666.7) Ber. N 16.81 S 19.23 Gef. N 16.31 S 18.76

4.4'-Dimethyl-2.2'-bis-[1-amino-4-sulfo-naphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5.5') (II, R=CH₃): 1.5 g 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-dithiazolyl-(5.5')-dihydrochlorid ($\frac{1}{200}$ Mol) werden, wie oben beschrieben, diazotiert und die Bisdiazoniumsalz-Lösung unmittelbar darauf zu einer Lösung von 2.5 g naphthionsaurem Natrium ($\frac{1}{100}$ Mol) und 2 g Natriumacetat ($\frac{1}{4}$ Mol) in 60 ccm Wasser gegeben. Dabei tritt sofort Rotfärbung ein. Nach 9stdg. Rühren wird mit Salzsäure angesäuert, wobei der freie Farbstoff als dicker violetter Niederschlag ausfällt und abgesaugt wird; Ausb. 3.5 g (100% d.Th.).

$C_{28}H_{22}O_6N_8S_4$ (694.8) Ber. N 16.13 S 18.47 Gef. N 15.76 S 18.01

4.4'-Diphenyl-2.2'-bis-[1-amino-4-sulfo-naphthalin-(2)-azo]-dithiazolyl-(5.5') (II, R=C₆H₅): 1.8 g 2.2'-Diamino-4.4'-diphenyl-dithiazolyl-(5.5') ($\frac{1}{200}$ Mol) werden in 50 ccm Wasser und 4 ccm rauchender Salzsäure ($\frac{1}{25}$ Mol) aufgeschlemmt und unter Rühren und Eiskühlung mit 0.7 g Natriumnitrit ($\frac{1}{100}$ Mol), gelöst in 20 ccm Wasser, innerhalb von 2 Stdn. versetzt. Die entstehende hellbraune Suspension wird dann in eine Lösung von 2.5 g naphthionsaurem Natrium ($\frac{1}{100}$ Mol) und 2 g Natriumacetat ($\frac{1}{4}$ Mol) in 50 ccm Wasser gegossen, wobei Rotfärbung eintritt. Beim Ansäuern einer Probe dieser Suspension mit Salzsäure entsteht der freie Farbstoff als violetter Niederschlag; durch Absaugen der Suspension kann jedoch das Natriumsalz des Farbstoffs direkt erhalten werden.

$C_{38}H_{24}O_6N_8S_4Na_2$ (862.9) Ber. C 52.89 H 2.80 N 12.99 Gef. C 52.74 H 2.99 N 12.78

²⁾ Vergl. E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Springer-Verlag Berlin 1940, S. 336. ³⁾ H. Beyer u. A. Kreutzberger, B. 84, 522 [1951].

5.5'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2') (III, R=CH₃); Dihydrobromid: 15 g feingepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{10}$ Mol) werden 1 Stde. mit 27.4 g α -Brom-propionaldehyd⁴⁾ ($\frac{1}{5}$ Mol) in 150 cem 96-proz. Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren, gelblichen Lösung bilden sich bei mehrtägigem Stehen weiße Kristalle, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden; Ausb. 21 g (55% d.Th.). Löslich in Wasser, unlöslich in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; Zersp. 203°.

C₈H₁₀N₄S₂·2HBr (388.2) Ber. C 24.75 H 3.12 N 14.43 Br 41.18
Gef. C 24.59 H 3.35 N 14.68 Br 40.71

Freie Base: Beim Versetzen der wäbr. Lösung des Dihydrobromids mit einer wäbr. Lösung von Natriumacetat fällt die freie Base als Niederschlag aus, der sofort abgesaugt und i. Vak. getrocknet werden muß. Die Base kann nicht umkristallisiert werden, weil sie sich dabei teilweise zur Azoforn oxydiert; Schmp. 148–149°.

C₈H₁₀N₄S₂ (226.3) Ber. C 42.46 H 4.45 N 24.76 Gef. C 42.08 H 4.28 N 24.50

Diacetylverbindung: 3 g des Dihydrobromids von III (R=CH₃) werden mit 30 cem Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in Eisessig aufgenommen. Auf Zugabe von Wasser scheiden sich feine weiße Nadeln ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig + Wasser bei 209–210° schmelzen.

C₁₂H₁₄O₂N₄S₂ (310.4) Ber. N 18.05 Gef. N 18.00

5.5'-Dimethyl-azothiazol-(2.2') (IV, R=CH₃): 3 g 5.5'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2') werden mit 25 cem verd. Salpetersäure gekocht. Dabei tritt spontan Oxydation und Ausfällung des roten Rohproduktes ein. Dieses kann aus Aceton + Wasser oder Methylalkohol + Wasser umkristallisiert werden. Besonders große bronzefarbene Blättchen erhält man aus Chlorbenzol + Äther; Schmp. 193–194°.

C₈H₈N₄S₂ (224.3) Ber. C 42.84 H 3.60 N 24.98 Gef. C 42.87 H 3.60 N 24.92

5.5'-Diisopropyl-hydrazothiazol-(2.2') (III, R=CH(CH₃)₂); Dihydrobromid: 15 g Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{10}$ Mol) und 33 g α -Bromisovaleraldehyd⁵⁾ ($\frac{1}{5}$ Mol) werden in 200 cem absol. Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, die nach mehrtägigem Stehen der klaren Lösung ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und diese mit absol. Alkohol und Aceton gewaschen. Ausb. 18.1 g (41% d.Th.); Zersp. 191–192° nach Sintern bei 186°.

C₁₂H₁₈N₄S₂·2HBr (444.3) Ber. C 32.44 H 4.54 N 12.61 Br 35.98
Gef. C 32.70 H 4.37 N 12.30 Br 36.56

Freie Base: Der beim Versetzen der wäbr. Lösung des Dihydrobromids mit Natriumacetat-Lösung erhaltene weiße, flockige Niederschlag wird abgesaugt und aus Aceton + Wasser umkristallisiert, wobei zunächst farblose Nadelchen entstehen, die allmählich gelb werden; Schmp. 123–124°.

C₁₂H₁₈N₄S₂ (282.4) Ber. N 19.84 Gef. N 19.50

Diacetylverbindung: 2.5 g des Dihydrobromids werden mit 30 cem Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak. kristallisiert die Diacetylverbindung aus. Sie läßt sich aus Eisessig + Wasser oder Aceton + Wasser umkristallisieren. Besonders große, lange Nadeln erhält man aus wenig Acetanhydrid; Schmp. 179–180°.

C₁₆H₂₂O₂N₄S₂ (366.5) Ber. N 15.29 Gef. N 14.90

5.5'-Diisopropyl-azothiazol-(2.2') (IV, R=CH(CH₃)₂): Oxydation der wäbr. Lösung des Dihydrobromids von III (R=CH(CH₃)₂) mit verd. oder konz. Salpetersäure in der Hitze führt leicht zu rotbraunen harzigen Produkten. Dieselbe Oxydation in der Kälte verläuft nicht quantitativ und liefert uneinheitliche Produkte.

Dagegen verläuft die Oxydation fast quantitativ, wenn die wäbr. Lösung des 5.5'-Diisopropyl-hydrazothiazol-(2.2')-dihydrobromids mit Natriumnitrit-Lösung versetzt wird. Dabei fällt der Azofarbstoff sofort als feiner orangefarbener Niederschlag aus. Aus Aceton + Wasser lange, schmale, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 119–120°.

C₁₂H₁₆N₄S₂ (280.4) Ber. C 51.40 H 5.75 N 19.98 Gef. C 51.53 H 5.75 N 20.20

⁴⁾ J. Nef, A. 335, 264 [1904]. ⁵⁾ A. Kirrmann, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 319 [1927].