

HANS BEYER, WOLFGANG SCHINDLER und KLAUS LEVERENZ

Über Thiazole, XXXVII¹⁾

Chinoide Azomethinfarbstoffe aus Thiazolyl-(2)-hydrazin-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
und dem VEB Filmfabrik Agfa-Wolfen²⁾

(Eingegangen am 4. August 1958)

Bei der Kondensation von in 5-Stellung unsubstituierten Thiazolyl-(2)-hydrazonen, *N,N*-Diphenyl-*N'*-thiazolyl-(2)-hydrazinen oder *N*^B-Acetyl-thiazolyl-(2)-hydrazinen mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen bzw. Nitrosobenzol entstehen die entsprechenden, intensiv farbigen Azomethine, deren Absorptionsmaxima bestimmt wurden. — Setzt man dagegen an Stelle der aromatischen Nitrosoverbindungen Benzaldehyd oder dessen *p*-Dialkylamino-Derivate ein, so werden meist die farblosen Bis-[thiazolyl-(5)]-phenyl-methan-Abkömmlinge gebildet. In zwei Fällen konnte daneben das tieffarbige, chinoide Monokondensationsprodukt isoliert werden.

In der XXX. Mitteil.³⁾ wurde über einen neuen Typ chinoider Thiazolverbindungen („Thiazolblau“) berichtet, die aus 2-Anilino-thiazolen, Dithiazolyl-(2,2′)-aminen, Thiazolyl-(2)-hydrazonen und *N,N*-Diphenyl-*N'*-thiazolyl-(2)-hydrazinen durch Oxidation in neutralem Medium entstehen. Voraussetzung für den Reaktionsverlauf war, daß die 5-Stellung des Thiazolkerns unsubstituiert ist und sich in 2-Stellung eine substituierte Aminogruppe befindet, die noch ein H-Atom trägt. Die weitere Untersuchung zeigte nun, daß die gleichen Thiazolderivate, die zur Synthese der Thiazolblaufarbstoffe verwendet wurden, auch befähigt sind, in der reaktionsfähigen 5-Stellung mit aromatischen Nitrosoverbindungen tieffarbige, gut kristallisierende Azomethine zu bilden. Derartige Kondensationen wurden von uns bisher mit Thiazolyl-(2)-hydrazonen und *N,N*-Diphenyl-*N'*-thiazolyl-(2)-hydrazinen durchgeführt. So erhält man z.B. bei der Umsetzung von Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon mit *p*-Nitroso-dimethylanilin in Äthanol/Pyridin oder besser in Äthanol/Eisessig in guter Ausbeute das 4-Phenyl-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon (Ia), das in violetten Nadeln mit grüngoldenem Oberflächen-glanz kristallisiert. Entsprechend verliefen die Kondensationen der 4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazone des Benzaldehyds, des *o*-Nitro- und des 2,4-Dichlor-benzaldehyds mit *p*-Nitroso-diäthylanilin zu Ib, Ic und Id (vgl. Tab. 1).

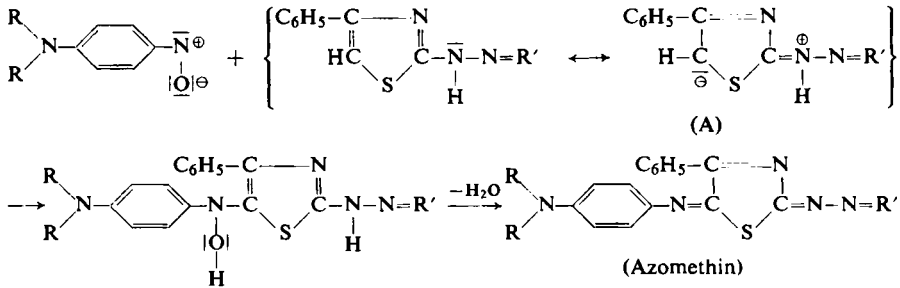
Der Reaktionsmechanismus der Azomethinbildung läßt sich in Anlehnung an die in der XXX. Mitteil.³⁾ beschriebene Theorie für die Bildung der Thiazolblaufarb-

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: H. BEYER und U. HESS, Chem. Ber. 90, 2435 [1957].

²⁾ Vgl. WP 57b/42165 (DDR) 1958.

³⁾ H. BEYER, C. F. KRÖGER, G. BERG, CH. BISCHOFF und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 2230 [1956].

stoffe folgendermaßen deuten: Der -E-Effekt der substituierten Aminogruppe in 2-Stellung des Thiazolkerns bewirkt die Negativierung des C-Atoms in 5-Stellung. Das einsame Elektronenpaar der Grenzformel A schiebt sich primär in die Elektronenlücke des N-Atoms der „aufgerichteten“ Nitrosogruppe unter Bildung der N-C-Bindung ein. Gleichzeitig wandert das H-Atom an das O-Atom, und anschließend erfolgt Wasserabspaltung zum chinoiden Azomethin.



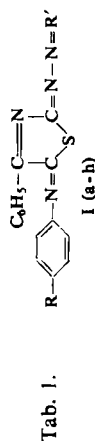
Diese Reaktionen wurden auch mit Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon und *N,N*-Diphenyl-*N'*-thiazolyl-(2)-hydrazin in Äthanol/Eisessig durchgeführt, wobei an Stelle der *p*-Nitroso-dialkylaniline auch das Nitrosobenzol eingesetzt werden konnte. Die hierbei gewonnenen Azomethine If, Ig und Ih bzw. IIa, IIb und IIc sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bzw. 2 unter gleichzeitiger Angabe der Absorptionsmaxima ihrer Extinktionskurven näher charakterisiert. Interessant ist, daß auch das *N*-Acetyl-*N'*-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazin mit den drei aromatischen Nitroverbindungen die grünen bis gelben Azomethine IIIa, IIIb und IIIc bildet (vgl. Tab. 2).

Allgemein erwiesen sich die Azomethine aus *p*-Nitroso-diäthylanilin leichter löslich als die aus *p*-Nitroso-dimethylanilin. Ihre Lösungsfarbe ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig; in polaren (z. B. Äthanol) ist sie meist blauviolett und in unpolaren (z. B. Benzol) rotviolett. Beim Versetzen der Lösungen mit Alkalien treten keine merklichen Farbverschiebungen auf, wohl aber auf Zugabe von Mineralsäuren. Konzentrierte Säuren bewirken manchmal eine geringe Farbvertiefung, dagegen rufen verdünnte (p_H 6) generell einen Farbumschlag nach Gelb hervor, der auf Zugabe von Laugen reversibel ist. Aus IIa und IIb ließen sich die Hydrochloride in Form karminroter Nadeln isolieren.

Wie aus den Absorptionsmaxima der Tab. 1 ersichtlich ist, zeigen die neuen Farbstoffe eine (wenn auch nicht sehr ausgeprägte) positive Solvatochromie⁴⁾, d. h., beim Übergang zu Lösungsmitteln steigender Polarität rückt das Absorptionsmaximum ins Langwellige. Daraus folgt⁴⁾, daß die Elektronenverteilung dieser Azomethine zwischen der der unpolaren Grenzformel und der des Zustandes maximaler Mesomerie liegt.

An der Mesomerie $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ ist also A weitaus mit dem größten „Gewicht“ beteiligt, erst in weiterem Abstand folgen B und schließlich C (s. S. 2442).

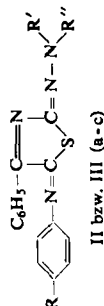
⁴⁾ S. HÜNIG und O. ROSENTHAL, Liebigs Ann. Chem. 592, 163 [1955]; vgl. auch K. DIMROTH, Angew. Chem. 60, 70 [1948].



Tab. I.

Nr.	Azomethine	Substituenten	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen					Farbe und Kristallform	Schmp. Ausb. λ_{max} °C % μm^*
				C	H	N	S			
Ia	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -dimethyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)- benzylidenhydrazon	R = N(CH ₃) ₂ R' = CH·C ₆ H ₅	C ₂₄ H ₂₁ N ₅ S (411.5)	Ber. 70.04 Gef. 70.09	5.15 5.06	17.02 17.21	7.79 7.88	violette Nadeln mit grün- goldenem Ober- flächenglanz	175—176 75 535	
Ib	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)- benzylidenhydrazon	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = CH·C ₆ H ₅	C ₂₆ H ₂₅ N ₅ S (439.6)	Ber. 71.04 Gef. 71.41	5.74 5.72	15.92 15.94	7.30 7.32	purpurglänzende Nadeln	140—141 53 550 (570)	
Ic	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-[<i>p</i> -nitro- benzylidenhydrazon]	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = CH·C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>o</i>)	C ₂₆ H ₂₃ N ₆ O ₂ S (484.6)	Ber. 64.44 Gef. 64.80	5.00 5.29	17.34 17.13	6.62 6.58	purpurfarbene Nadeln	189—191 20 575 (585)	
Id	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-[2,4-di- chlor-benzylidenhydrazon]	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = CH·C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	C ₂₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₅ S (508.5)	Ber. 61.41 Gef. 61.44	4.56 4.55	13.78 13.81	6.31 6.32	violette Nadeln	175—177 82 570 (590)	
Ie	4-Phenyl-5-phenylimino- thiazolon-(2)- benzylidenhydrazon	R = H R' = CH·C ₆ H ₅	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ S (368.5)	Ber. 71.70 Gef. 71.97	4.38 4.29	15.21 15.35	8.71 8.72	hellbraune Nadeln	200 43 465	
If	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -dimethyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-[α -methyl- benzylidenhydrazon]	R = N(CH ₃) ₂ R' = C(CH ₃)C ₆ H ₅	C ₂₅ H ₂₃ N ₅ S (425.6)	Ber. 70.56 Gef. 70.66	5.45 5.42	16.46 16.51	7.53 7.34	violette Nadeln mit grün- goldenem Ober- flächenglanz	176—177 78 530	
Ig	4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-[α -methyl- benzylidenhydrazon]	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = C(CH ₃)C ₆ H ₅	C ₂₇ H ₂₇ N ₅ S (453.6)	Ber. 71.49 Gef. 71.46	6.00 6.03	15.44 15.38	7.07 7.20	violettes Pulver	123—125 74 550	
Ih	4-Phenyl-5-phenylimino- thiazolon-(2)-[α -methyl- benzylidenhydrazon]	R = H R' = C(CH ₃)C ₆ H ₅	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ S (382.5)	Ber. 72.22 Gef. 72.06	4.75 4.78	14.65 14.50	8.38 8.27	kupferfarbene Stäbchen	132 69 465	

*) Absorptionsmaxima in Benzol (Äthanol)

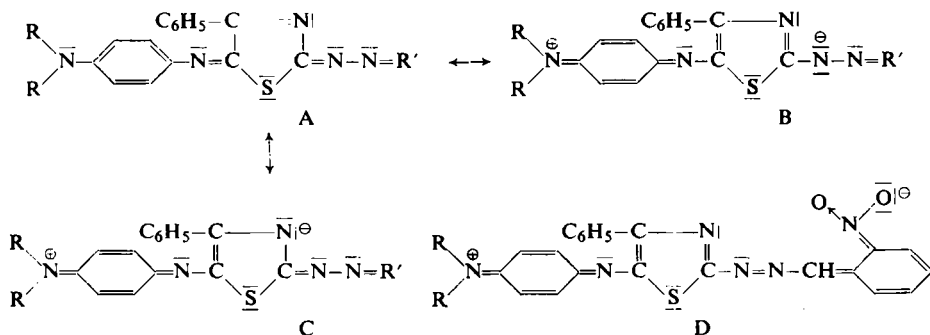


Tab. 2.

Nr.	Azomethine	Substituenten	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N S	Farbe und Kristallform	Schmp. Ausb. °C %	λ_{max} m μ *
IIa	4-Phenyl-5-[p-dimethyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-diphenyl- hydrazon	R = N(CH ₃) ₂ R' = C ₆ H ₅ R'' = C ₆ H ₅	C ₂₉ H ₂₅ N ₅ S (475.6)	Ber. 73.23 5.30 14.73 6.74 Gef. 73.17 5.22 15.00 6.75	dunkelbraune Stäbchen mit grünlichem Oberflächen- glanz	194—195 94	525
IIb	Hydrochlorid von IIa		C ₂₉ H ₂₅ N ₅ S · HCl (512.1)	Ber. Cl 6.93 Gef. Cl 6.85	karmirrote Nadeln	175—177 —	—
IIc	4-Phenyl-5-[p-diäthyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-diphenyl- hydrazon	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = C ₆ H ₅ R'' = C ₆ H ₅	C ₃₁ H ₂₉ N ₅ S (503.7)	Ber. 73.92 5.80 13.91 6.37 Gef. 73.99 5.76 14.14 6.58	Stäbchen mit grün-goldenem Oberflächen- glanz	189 84	530
IIIa	4-Phenyl-5-[p-dimethyl- amino-phenylimino]- thiazolon-(2)-acetyl- hydrazon	R = H R' = C ₆ H ₅ R'' = C ₆ H ₅	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ S (432.6)	Ber. 74.97 4.66 12.96 7.41 Gef. 74.98 4.70 13.23 7.19	rotbraune, glänzende Stäbchen	180 65	480
IIIb	4-Phenyl-5-[p-diäthylamino- phenylimino]-thiazolon- (2)-acetylhydrazon	R = N(CH ₃) ₂ R' = H R'' = COCH ₃	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ OS (365.5)	Ber. 62.44 5.24 19.17 8.77 Gef. 62.58 5.25 19.15 8.96	rotbraune Nadeln	195 76	530
IIIc	4-Phenyl-5-phenylimino- thiazolon-(2)-acetyl- hydrazon	R = N(C ₂ H ₅) ₂ R' = H R'' = COCH ₃	C ₂₁ H ₂₃ N ₅ OS (393.5)	Ber. 64.10 5.89 17.80 8.15 Gef. 64.29 5.69 18.03 8.25	rote Stäbchen mit grün- lichem Ober- flächen-glanz	177—178 30	520
		R' = H R'' = COCH ₃	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ OS (322.4)	Ber. 63.33 4.38 17.38 9.95 Gef. 63.31 4.33 17.33 9.77	eigelbe Nadeln	211 40	425

*) Absorptionsmaxima in Benzol (Äthanol)

Dabei zeigen die Farbstoffe mit Azinstruktur (Tab. 1), die eine durchgehende Konjugation im klassischen Sinne besitzen, das gleiche optische Verhalten wie die Farbstoffe mit Hydrazonstruktur (Tab. 2), in denen das nicht der Fall ist; beide Klassen haben Absorptionsmaxima etwa gleicher Wellenlänge. Erst wenn in den



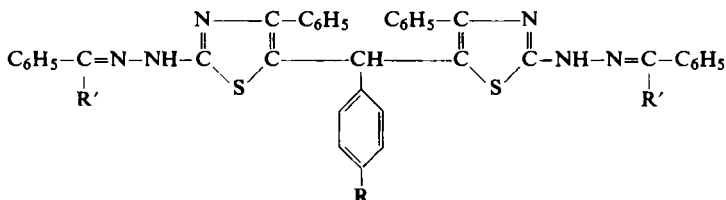
Farbstoffen vom Azintyp der Substituent R' Gruppen im Phenylkern trägt, die in der Lage sind, die negative Ladung „elektromer“ wie in Ic (Grenzformel D) oder „induktiv“ wie in Id zu übernehmen, wird das Absorptionsmaximum merklich nach längeren Wellen verschoben.

Während sich der Ersatz von $N(CH_3)_2$ durch $N(C_2H_5)_2$ bei den Verbindungen der Tab. 1 in einem geringfügigen bathochromen Effekt äußert, ist diese Verschiebung des Absorptionsmaximums bei den Stoffen der Tab. 2 praktisch nivelliert. Hingegen tritt beim Ersatz der Dialkylaminogruppe gegen Wasserstoff in allen Fällen ein deutlicher hypsochromer Effekt auf.

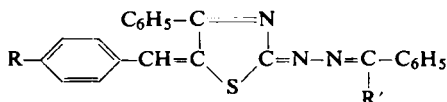
Im zweiten Teil der Arbeit interessierte uns die Frage, ob die Thiazolyl-(2)-hydrazone obiger Art auch zur Kondensation mit Carbonylverbindungen befähigt sind. Aus der Literatur⁵⁾ ist bekannt, daß die 5-Stellung in 2-Amino-thiazolen in salzsaurer Lösung mit Benzaldehyd bzw. seinen Substitutionsprodukten unter Wasserabspaltung zu farblosen Bis-[thiazolyl-(5)]-phenyl-methan-Derivaten reagiert. Diese Reaktion scheint in der Tat bevorzugt abzulaufen; denn auch wir erhielten bei der Kondensation von Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon mit Benzaldehyd bzw. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in guter bis sehr guter Ausbeute lediglich das farblose Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-phenyl-methan (IV a) bzw. das Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-*p*-dimethylaminophenyl-methan (IV b). Dagegen gelang es uns, bei der Umsetzung mit *p*-Nitro-benzaldehyd sowohl das karminrote 4-Phenyl-5-[*p*-nitro-benzyliden]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon (Va) (Ausb. 36 %) als auch das gelbe Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-*p*-nitrophenyl-methan (IV c) (Ausb. 18 %) zu isolieren. Auch bei der Kondensation von Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd entstanden nebeneinander das tiefgefärbige 4-Phenyl-5-[*p*-dimethylamino-benzyliden]-thiazolon-(2)-[α -methyl-benzylidenhydrazon] (Vb) (Ausb. 20 %) und

⁵⁾ M. T. BOGERT und H. CHERTCOFF, J. Amer. chem. Soc. 46, 2864 [1924]; vgl. auch B. DAS, J. Indian chem. Soc. 33, 385 [1956].

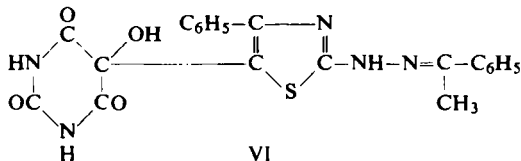
das farblose Bis-[4-phenyl-2-(α -methyl-benzylidenhydrazino)-thiazolyl-(5)]-*p*-dimethylaminophenyl-methan (IV d) (Ausb. 50 %). Die Umsetzung von Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon mit Alloxan führte zum farblosen Acetophenon-[4-phenyl-5-(5-hydroxy-barbituryl)-thiazolyl-(2)]-hydrazon (VI)⁶⁾.



- a: R = R' = H IV (a-d) b: R = N(CH₃)₂; R' = H
c: R = NO₂; R' = H d: R = N(CH₃)₂; R' = CH₃



- a: R = NO₂; R' = H V (a-b) b: R = N(CH₃)₂; R' = CH₃



Das Absorptionsmaximum von Va liegt bei 505m μ , ist also gegenüber den betreffenden Azomethinen etwas ins kurzwellige Gebiet verschoben.

Die Untersuchungen werden z.Z. weitergeführt.

Für die Messung der Absorptionskurven danken wir den Herren Prof. Dr. MEYER und Dr. PIETRZOK des VEB Filmfabrik Agfa Wolfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Da die Versuchsergebnisse der Synthesen von Azomethinfarbstoffen bereits in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt sind, sollen hier nur einige typische Beispiele der Verfahren angeführt werden.

4-Phenyl-5-[p-diäthylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon (Ib): 5.6 g Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon⁷⁾ (0.02 Mol) werden mit 3.6 g *p*-Nitrosodiäthylanilin (0.02 Mol) in 40 ccm 5-proz. Pyridin/Äthanollösung 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In der Kälte fällt ein krist. Niederschlag aus (Ausb. 4.7 g, 53 % d. Th.), der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol purpurglänzende Nadeln bildet,

⁶⁾ Vgl. G. PELLIZZARI, Liebigs Ann. Chem. **255**, 231 [1889]; A. TREIBS, E. HERRMANN und E. MEISSNER, ebenda **612**, 229 [1958].

⁷⁾ H. BEYER, H. HÖHN und W. LÄSSIG, Chem. Ber. **85**, 1128 [1952].

Schmp. 140–141°. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Mineralsäuren tritt bei pH 6 ein Farbumschlag nach Gelb ein.

Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon: 9.7 g *Acetophenon-thiosemicarbazon* (0.05 Mol) werden in wenig Benzol und 10 g ω -*Brom-acetophenon* (0.05 Mol) in wenig Äthanol jeweils heiß gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wird eine konz. äthanol. Lösung von 4.3 g Natriumacetat (0.05 Mol) hinzugefügt. Das zunächst ausgeschiedene Hydrobromid geht in Lösung, und beim Erkalten im Eisschrank kristallisiert die freie Base aus. Ausb. 11 g (74 % d. Th.). Aus Äthanol kristallisieren schwach gelbliche Stäbchen, Schmp. 145–146°.

$C_{17}H_{15}N_3S$ (293.4) Ber. C 69.59 H 5.15 N 14.32 Gef. C 69.56 H 5.12 N 14.19

4-Phenyl-5-phenylimino-thiazolon-(2)-[α -methyl-benzylidenhydrazon] (Ih): 1.5 g *Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon* (0.005 Mol) und 0.5 g *Nitrosobenzol* (0.005 Mol) werden in 10 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) kurz zum Sieden erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende Öl wird abgetrennt und mit wenig Essigester zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.35 g (69 % d. Th.). Beim Umlösen aus Propanol erhält man kupferfarbene Stäbchen, Schmp. 132°. Sie lösen sich in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, wenig in Äther und sind unlöslich in Wasser.

4-Phenyl-5-[p -dimethylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-diphenylhydrazon (IIa): 1.7 g *N,N-Diphenyl-N'-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazin*⁸⁾ (0.005 Mol) werden in 10 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) mit 0.75 g *p-Nitroso-dimethylanilin* (0.005 Mol) kurz zum Sieden erhitzt. Der in der Kälte ausfallende Kristallbrei wird mit Äther gewaschen. Ausb. 2.2 g (94 % d. Th.). Beim Umlösen aus Aceton/Äthanol erhält man dunkelbraune Stäbchen mit grünlichem Oberflächenglanz, Schmp. 194–195°. Die Substanz ist löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Dioxan, wenig in Äthanol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Hydrochlorid: 0.5 g IIa werden in wenig Dioxan heiß gelöst und mit dem gleichen Volumen verd. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen fällt ein krist. Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus alkohol. Salzsäure karminrote Nadeln bildet, Schmp. 175–177°.

4-Phenyl-5-[p -dimethylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-acetylhydrazon (IIIa): 1.2 g *N-Acetyl-N'-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazin*⁷⁾ (0.005 Mol) und 0.75 g *p-Nitroso-dimethylanilin* (0.005 Mol) werden in 10 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. In der Kälte fällt ein krist. Niederschlag aus. Ausb. 1.4 g (76 % d. Th.). Beim Umlösen aus Aceton erhält man rotbraune Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz, Schmp. 195°. Sie sind in Benzol, Chloroform, Dimethylformamid, Dioxan und Pyridin löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich.

Kondensationen von Thiazolyl-(2)-hydrazonen mit aromatischen Aldehyden

Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-phenyl-methan (IVa): 1.4 g *Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon* (0.005 Mol) werden in 15 ccm Eisessig mit 0.7 g *Benzaldehyd* (0.005 Mol + Überschuß) 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der erhaltene krist. Niederschlag wird mit wenig warmem Butanol gewaschen. Ausb. 1.6 g (96 % d. Th.). Beim Umlösen aus wenig Dimethylformamid erhält man fast farblose, rhombische Blättchen, Schmp. 248–249°. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie schwer bzw. unlöslich.

$C_{39}H_{30}N_6S_2$ (646.8) Ber. C 72.42 H 4.68 N 12.99 S 9.91
Gef. C 72.43 H 4.92 N 13.04 S 9.93

⁸⁾ H. BEYER, C. F. KRÖGER und M. ZANDER, Chem. Ber. 88, 1235 [1955].

Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-p-dimethylaminophenyl-methan (IVb): 2.8 g Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (0.01 Mol) werden mit 0.75 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (0.005 Mol) in einem Gemisch von 10 ccm Äthanol, 20 ccm Benzol und 1.5 ccm Piperidin 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und der ausgeschiedene Niederschlag heiß filtriert und mit Methanol gewaschen. Ausb. 2 g (60% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man farblose Stäbchen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind, Schmp. 222°.

$C_{41}H_{35}N_7S_2$ (689.9) Ber. C 71.38 H 5.11 N 14.22 S 9.29

Gef. C 71.48 H 4.99 N 14.09 S 9.16

4-Phenyl-5-[p-nitro-benzyliden]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon (Va) und *Bis-[4-phenyl-2-benzylidenhydrazino-thiazolyl-(5)]-p-nitrophenyl-methan (IVc)*: 2.8 g Benzaldehyd-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (0.01 Mol) und 1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd (0.01 Mol) werden unter Zusatz von 0.5 g Piperidinacetat als Kondensationsmittel in 20 ccm *n*-Propanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird heiß filtriert und mit Alkohol gewaschen. *Va* wird aus dem vorliegenden Gemisch durch Auskochen mit 20 ccm Chloroform herausgelöst. Beim Einengen des Chloroformextraktes scheiden sich karminrote Nadeln ab, die aus Essigester oder *n*-Butanol umkristallisiert werden können. Ausb. 1.5 g (36% d. Th.), Schmp. 203°.

$C_{23}H_{16}N_4O_2S$ (412.5) Ber. C 66.97 H 3.91 N 13.58 S 7.77

Gef. C 66.65 H 4.38 N 13.39 S 7.99

Der in Chloroform unlösliche Rückstand (*IVc*) wird aus Dimethylformamid/Äthanol umkristallisiert. Man erhält gelbe Spieße, Ausb. 0.6 g (18% d. Th., bez. auf das Thiazolylhydrazon), Schmp. 218–219°.

$C_{39}H_{29}N_7O_2S_2$ (691.8) Ber. C 67.71 H 4.23 N 14.16 S 9.27

Gef. C 67.41 H 4.44 N 14.48 S 8.74

4-Phenyl-5-[p-dimethylamino-benzyliden]-thiazolon-(2)-[α -methyl-benzylidenhydrazon] (Vb) und *Bis-[4-phenyl-2-(α -methyl-benzylidenhydrazino)-thiazolyl-(5)]-p-dimethylaminophenyl-methan (IVd)*: 1.5 g Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (0.005 Mol) und 0.75 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (0.005 Mol) werden in 20 ccm Äthanol unter Zusatz von 1 ccm Piperidin 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird der ausgefallene Niederschlag in der Kälte filtriert und mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Man erhält etwa 0.5 g (20% d. Th.) Stäbchen mit goldenem Oberflächenglanz, Schmp. 217–218°. Es liegt die Substanz *Vb* vor.

$C_{26}H_{24}N_4S$ (424.6) Ber. C 73.55 H 5.70 N 13.20 S 7.55

Gef. C 73.46 H 5.70 N 13.19 S 7.42

Zur Isolierung beider Substanzen extrahiert man das Gemisch mehrfach mit wenig Chloroform in der Wärme, worin *Vb* leichter löslich ist als *IVd* und versetzt die kalte Chloroformlösung mit Äther. Die gesammelten Chloroformauszüge werden nach dem Verreiben des Lösungsmittels in Essigester heiß gelöst; in der Kälte fällt *Vb* aus. Die Extraktionsrückstände kristallisiert man aus Propanol um und erhält farblose Stäbchen, Schmp. 201–202°. Ausb. an *IVd* 1 g (54% d. Th.).

$C_{43}H_{39}N_7S_2$ (717.9) Ber. C 71.93 H 5.48 N 13.65 S 8.93

Gef. C 71.88 H 5.30 N 13.44 S 9.00

Beide Substanzen lösen sich in Aceton, Dioxan, schwer in Äthanol und sind unlöslich in Wasser.

Acetophenon-[4-phenyl-5-(5-hydroxy-barbituryl)-thiazolyl-(2)]-hydrazon (VI): 2.9 g Acetophenon-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (0.01 Mol) und 1.6 g *Alloxan-monohydrat* (0.01 Mol)

werden in 50 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt, bis die durch den ausfallenden Niederschlag hervorgerufenen Siedeverzüge zu heftig werden. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit heißem Äthanol. Ausb. 3.7 g (79% d. Th.). Zur Reinigung digeriert man mehrmals mit warmem Aceton, Schmp. 232–233°. Die Verbindung ist löslich in Dimethylformamid, wenig in Dioxan, unlöslich in Äther, Äthanol, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser.

$C_{21}H_{17}N_3O_4S$ (435.5) Ber. C 57.92 H 3.94 N 16.08 S 7.36
Gef. C 57.82 H 3.91 N 16.10 S 7.66

GERHARD GEISELER und WOLFGANG KNOTHE*)

Zur Kenntnis der Aluminiumtrialkylätherate

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg
(Eingegangen am 4. August 1958)

Es wird über die Darstellung und die Eigenschaften von Aluminiumtrialkylätheraten des Anisols berichtet. Diese sind im Gegensatz zu den analogen Ätheraten des Diäthyläthers ausgezeichnete Polymerisationsbeschleuniger für die Herstellung von Polyäthylen nach ZIEGLER.

Durch die systematischen Arbeiten von K. ZIEGLER und Mitarbb. über metallorganische Verbindungen, die in jüngster Zeit zu dem technisch bedeutsamen Mülheimer Polyäthylen-Verfahren¹⁾ geführt haben, erlangten die Aluminiumalkyle, insbesondere die Aluminiumtrialkyle, wissenschaftlich wie auch technisch großes Interesse. Die Methoden zu ihrer Herstellung sind recht vielgestaltig, zumeist jedoch ziemlich umständlich. Von ihnen seien kurz jene genannt, die von allgemeiner Bedeutung sind und technisch sinnvoll und anwendbar erscheinen.

Nach A. GROSSE und M. MAVITY²⁾ entstehen bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Magnalium (70% Aluminium und 30% Magnesium) fast ausschließlich die Alkylaluminiummonohalogenide. Aus ihnen können durch Reduktion mit metallischem Natrium oder durch Reaktion mit Alkalifluoriden³⁾ die Aluminiumtrialkyle erhalten werden. Wird eine Legierung mit 40% Aluminium ($\sim Al_2Mg_3$) verwendet, so bilden sich, wie K. ZIEGLER und K. NAGEL⁴⁾ zeigten, die Aluminiumtrialkyle direkt. So elegant diese Methode erscheint, so haftet ihr doch der Nachteil an, daß das Reaktionsgemisch infolge des hohen Gehaltes an Magnesiumhalogenid sehr viskos und dadurch schwierig aufzuarbeiten ist. Die Herstellung in Gegenwart von Lösungsmitteln ist nicht zweckmäßig, weil dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark erniedrigt wird. Am günstigsten ist es, in zwei Stufen zu arbeiten.

*) W. KNOTHE, Diplomarb. Univ. Halle 1958.

¹⁾ K. ZIEGLER und Mitarbb., *Angew. Chem.* **64**, 323 [1952]; *Brennstoff-Chem.* **33**, 193 [1952]; *Angew. Chem.* **67**, 424 [1955]; *Angew. Chem.* **68**, 721 [1956].

²⁾ *J. org. Chemistry* **5**, 106 [1940].

³⁾ K. ZIEGLER und Mitarbb., *Dtsch. Bundes-Pat.* 921450 (1954), C. 1955, 8264; *Dtsch. Bundes-Pat.* 925348 (1955), C. 1955, 7796; *Dtsch. Bundes-Pat.* 931107 (1955), C. 1956, 5142; *Dtsch. Bundes-Pat.* 934649 (1955), C. 1956, 5689.

⁴⁾ *Dtsch. Bundes-Pat.* 911731 (1954), C. 1954, 7745.