

WOLFGANG LÄSSIG

Synthese von Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffen

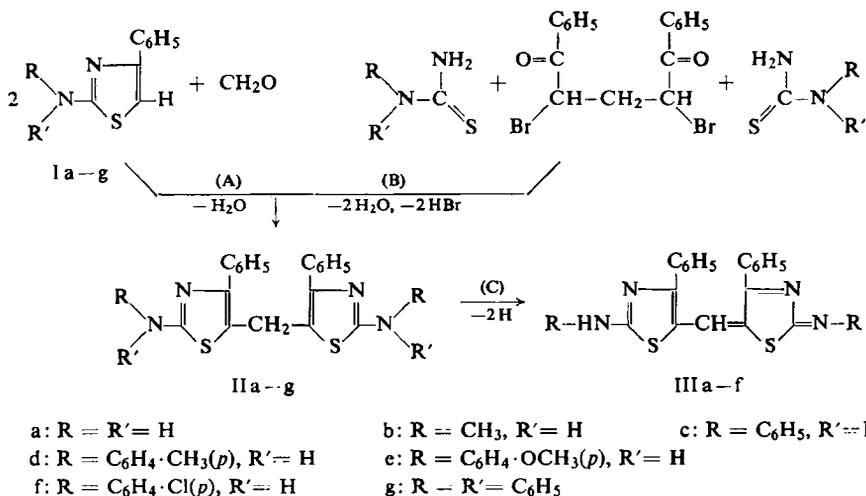
Aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der AGFA AG., Leverkusen

(Eingegangen am 29. Mai 1962)

Durch Kondensation von 2-Amino-4-phenyl-thiazolen mit Formalin werden Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methane erhalten, die zu Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffen oxydierbar sind.

Zum Konstitutionsbeweis verschiedener, photochemisch aus 2-Amino-4-phenyl-thiazolen erhältlichlicher Farbstoffe¹⁾ benötigten wir die physikalischen Daten einiger Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffe. In der Literatur²⁾ finden sich nur Angaben über Bis-thiazolyl-(4)-methane³⁾ und über einige Phenyl-bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffe⁴⁾, die durch Oxydation aus Phenyl-bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methanen⁵⁾ zugänglich sind; das veranlaßte uns, diese Lücke zu schließen.

In Analogie zu den zitierten Synthesen der Phenyl-bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffe⁴⁾ wählten wir das im Formelschema angegebene 2-stufige Darstellungsverfahren.



1) AGFA AG. (Erf. W. LÄSSIG, H. ULRICH und H. STEINERT), Belg. Pat. 596094.

2) Vgl. auch Kartothek der Thiazol-Verbindungen, B. PRUS, Verlag S. Karger, New York 1952.

3) P. RUGGLI, A. v. WARTBURG und H. ERLNMEYER, Helv. chim. Acta 30, 348 [1947].

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

5) M. T. BOGERT und M. CHERTCOFF, J. Amer. chem. Soc. 46, 2864 [1924].

Zunächst wurden die Bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methane II a–g durch Kondensation der entsprechenden 2-Amino-4-phenyl-thiazole I a–g mit Formaldehyd in salzsaurer bzw. essigsaurer Lösung im Molverhältnis 2 : 1 dargestellt (Weg A). Die Kondensation erfolgt am leichtesten und mit den besten Ausbeuten mit Ib und Ig. Bei den übrigen 2-Amino-4-phenyl-thiazolen sind zum Teil wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich.

Um sicherzustellen, daß in allen Fällen die Verknüpfung der Thiazole I über die 5-Stellung des Thiazolrings und nicht, wie bei den Kondensationen mit den 2-Amino-thiazolen I c–g möglich, über die ebenfalls reaktionsfähigen *o*- bzw. *p*-Stellungen des Amino-phenyl-Kerns erfolgt, wurden die Verbindungen IIc, II d, IIe und IIg außerdem auf eindeutigem Wege (B) durch Kondensation des 1.3-Dibrom-1.3-dibenzoyl-propans⁶⁾ mit den entsprechenden Thioharnstoffen nach HANTZSCH hergestellt. Die nach beiden Verfahren erhältlichen Produkte erwiesen sich als identisch (s. Tab. 1).

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Bis-thiazolyl-(5)-methane II.
IIa–g kristallisieren in farblosen Nadeln

	Darst.- Me- thode	% Ausb.	umkristallisiert aus	Schmp. °C	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
						N	S
IIa	A ₁	43	Propanol-(1)	223 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ S ₂ (364.5)	Ber. 15.37 Gef. 15.61	17.59 17.3
IIb	A ₁	77	Dimethyl- formamid	226	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ S ₂ (392.5)	Ber. 14.28 Gef. 14.14	16.34 16.5
IIc	A ₂	55	Eisessig	228	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ S ₂ (516.7)	Ber. 10.85	12.40
	B	75				Gef. 10.58	12.3
II d	A ₂	37	Eisessig	234	C ₃₃ H ₂₈ N ₄ S ₂ (544.7)	Ber. 10.29	11.77
	B	46				Gef. 10.19	11.7
IIe	A ₂	35	Eisessig	261 (Zers.)	C ₃₃ H ₂₈ O ₂ N ₄ S ₂ (576.7)	Ber. 9.72	11.12
	B	31				Gef. 9.78	11.2
II f	A ₂	87	Eisessig	309	C ₃₁ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ S ₂ (585.6)	Ber. 9.57 Gef. 9.74	10.95 10.7
II g	A ₂	95	Dimethyl- formamid	251	C ₄₃ H ₃₂ N ₄ S ₂ (668.8)	Ber. 8.28	9.59
	B	45				Gef. 8.44	9.6

Die Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methane II sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen, von denen nur die in der Aminogruppe nicht aromatisch substituierten Derivate IIa und II b mit Mineralsäuren zweisäurige Salze bilden. Mit Ausnahme von IIg oxydieren sie sich bereits beim Lagern an der Luft oberflächlich zu den intensiv farbigen Bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffen (III).

Auf Grund der ausgezeichneten Löslichkeit der Methane II a–g in salzsäurehaltigen Lösungsmittelgemischen wurde die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd unter Zugabe katalytischer Mengen Eisen(III)-chlorid in saurer Lösung vorgenommen (vgl. Tab. 2). Es war zweckmäßig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß bei völliger Lösung der Bis-thiazolyl-methane II die gebildeten Farbstoffe bereits bei Erreichen geringer Konzentrationen in Form der schwer löslichen Dihydrochloride (IIIa und IIIb) bzw.

⁶⁾ J. B. CONANT und R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 49, 1090 [1927].

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Bis-[2-amino-thiazolyl-(5)]-methan-Farbstoffe

	Darst.- Me- thode	% Ausb.	Farbe und Kristall- form	Schmp. °C	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen	
						N	S
IIIa	C ₁	61	rotbraune Nadeln mit grünlich- gelbem Glanz	über 300 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ S ₂ (362.4)	Ber. 15.46 Gef. 15.72	17.69 17.25
IIIb	C ₁	70	braune Nadeln mit grünlich- gelbem Glanz	233.5. (Zers.)	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ S ₂ (390.5)	Ber. 14.35 Gef. 14.39	16.42 16.65
IIIc	C ₂	47	violette Prismen mit grün- lichem Glanz	271	C ₃₁ H ₂₂ N ₄ S ₂ (514.7)	Ber. 10.89 Gef. 10.53	12.46 12.5
IIId	C ₂	37	blauviolette Nadeln	257	C ₃₃ H ₂₆ N ₄ S ₂ (542.7)	Ber. 10.33 Gef. 10.10	11.82 11.4
IIIe	C ₂	56	rotbraune Nadeln	269	C ₃₃ H ₂₆ N ₄ O ₂ S ₂ (574.7)	Ber. 9.75 Gef. 9.93	11.16 10.9
III f	C ₂	62	violette Nadeln	313	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ S ₂ (583.5)	Ber. 9.66 Gef. 9.56	10.99 10.7

Hydrochloride (III c, d, e und f) auskristallisierten. Mit Ausnahme des leicht zersetzlichen Farbstoffes III g, dessen Reindarstellung uns nicht möglich war, bildeten sich die Farbsalze nahezu rein in prächtigen Kristallen mit meist grünlichgelbem Oberflächen-glanz.

Da die Mehrzahl der Farbsalze, der geringen Basizität der zugrundeliegenden Basen zufolge, der Hydrolyse unterliegen, wurden zur Analyse die beständigeren Basen, die durch Lösen der Farbsalze in Pyridin und Fällen mit Ammoniumhydroxyd-Lösung erhältlich sind, herangezogen. Mit Ausnahme von III g, das hierbei als farblose Carbinol-Base anfiel und nicht analysenrein erhältlich war, wurden die übrigen Farbbasen als tiefrote bis violette Kristalle erhalten, denen die angegebene Struktur als 4-Phenyl-5-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)-metylen]-thiazolon-(2)-imide mit einem chinoiden Thiazolring zuerteilt werden muß.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Da die Versuchsergebnisse bereits in den Tabbl. 1 und 2 zusammengestellt sind, werden hier nur die grundsätzlichen Darstellungsmethoden an zwei Beispielen beschrieben.

A₁) Bis-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methan (IIa): Die Lösung von 4.3 g (0.02 Mol) 2-Amino-4-phenyl-thiazol-hydrochlorid (Ia) in 60 ccm heißer nHCl wird mit 1 ccm 30-proz. Formalin 2 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der noch heißen Lösung wird mit 10 ccm konz. Salzsäure das Dihydrochlorid von IIa ausgefällt. Zur Darstellung der freien Base löst man in heißem Methanol und versetzt mit 10-proz. Ammoniumhydroxyd.

A₂) Bis-[2-(p-methoxy-phenylamino)-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-methan (IIe): Aus 5.6 g (0.02 Mol) 2-[p-Methoxy-phenylamino]-4-phenyl-thiazol (Ie) in 30 ccm heißem Eisessig, 1 ccm 30-proz. Formalin und 3 Tropfen konz. Salzsäure wie A₁). Das erkaltete Gemisch wird mit Wasser verdünnt, das ausfallende Rohprodukt mit 100 ccm Propanol-(1) ausgekocht und der unlösliche Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man die Metylenbase in farblosen Nadelchen.

B) *Ile*: 4.1 g (0.01 Mol) *1.3-Dibrom-1.3-dibenzoyl-propan*, 3.6 g (0.02 Mol) [*p*-Methoxy-phenyl]-thioharnstoff und 1.6 g trockenes Natriumacetat werden mit 30 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man die Methylenbase.

C₁) *4-Phenyl-5-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)-methylen]-thiazolon-(2)-imid (IIIa)*: Die Lösung von 3.6 g (0.01 Mol) *Ila* in 200 ccm heißer 0.5 *n* HCl versetzt man mit einer Spatelspitze Eisen(III)-chlorid und tropft unter intensivem Rühren 5 ccm 30-proz. H₂O₂ ein. Aus der sich sofort blaugrün färbenden Lösung fällt beim Anreiben das *Dihydrochlorid von IIIa* in grün opaleszierenden Kristallen aus. Durch Lösen in Pyridin und Fällen mit überschüss. 10-proz. Ammoniumhydroxyd wird die in braunroten Nadeln kristallisierende Base erhalten.

C₂) *4-Phenyl-5-[2-(p-methoxy-phenylamino)-4-phenyl-thiazolyl-(5)-methylen]-thiazolon-(2)-[p-methoxy-phenyl-imid] (IIIe)*: 5.8 g (0.01 Mol) *Ile* werden in 50 ccm 2 *n* HCl unter Zugabe von 50 ccm *n*-Butanol heiß gelöst und wie bei C₁) weiterbehandelt. Das Hydrochlorid bildet grün opaleszierende, die Farbbase dunkelbraune Kristalle mit grünlichem Oberflächenglanz.
