

Johannes Götze und Helmut Kampfer

## Oxydative Kupplung von 2-Thio-hydantoinen zu indigoähnlichen Farbstoffen

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Agfa-Gevaert-AG Leverkusen

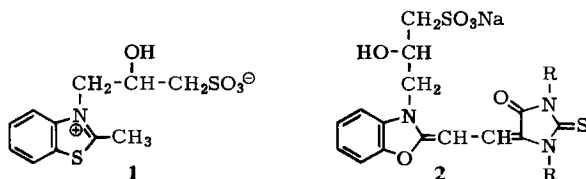
(Eingegangen am 3. Januar 1966\*)

■

Das als Nebenprodukt bei der Synthese des Merocyanins **5** isolierte Dimere **6** von 3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin ließ sich mit  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ionen zu dem indigoähnlichen Farbstoff **7** oxydieren. Bei dessen unabhängiger Synthese wurde gefunden, daß sich 1.3-disubstituierte 2-Thio-hydantoin oxydativ in 2 Stufen über farblose Dimere zu indigoiden Farbstoffen kuppeln lassen. Aus 3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin konnten durch Wahl des Oxydationsmittels zwei isomere Indigofarbstoffe **7** und **8** synthetisiert werden.

■

Vor einiger Zeit untersuchten wir die Anlagerung von 1-Chlor-2-hydroxy-propan-sulfonsäure-(3) an tertiäre heterocyclische Basen, z. B. an 2-Methyl-benzthiazol. Die dabei entstehenden Salze **1** sind zu Cyaninfarbstoffsynthesen befähigt<sup>1)</sup>. Die Anlagerung der Chlorhydroxypropansulfonsäure an 2-Methyl-benzoxazol verläuft unübersichtlicher. Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, Dimethinmerocyanine aus einem Benzoxazol Kern und Thiohydantoinen (z. B. einen Farbstoff **2**) herzustellen<sup>2)</sup>.



Den Analysen der aus 2-Methyl-benzoxazol und Chlorhydroxypropansulfonsäure gewonnenen hygroskopischen Salze **3** kann man entnehmen, daß intermediär z. T. eine Spaltung des Benzoxazolringes eingetreten ist. Diese Substanzen wurden dann in üblicher Weise mit *N,N'*-Diphenyl-formamidin in Acetanhydrid zu dem Zwischenprodukt **4** umgesetzt, aus dem z. B. mit 3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin die Dimethinmerocyanine, z. B. **5**, dargestellt werden sollten. Bei dieser Umsetzung machten wir nun folgende Beobachtung: Es bildet sich wohl der erwartete Farbstoff **5**, den wir anfangs aber nur in sehr geringer Ausbeute erhielten. Nebenher entstand in großer Menge ein zunächst unbekanntes Produkt. Durch Variation der Versuchsbedingungen

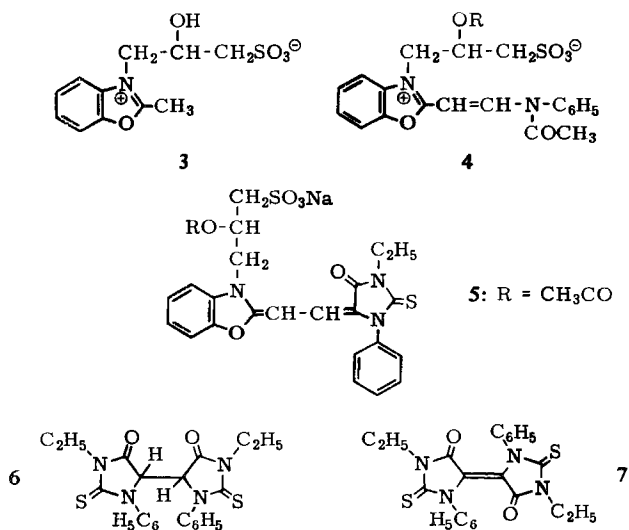
\*) Neue Bearbeitung eines am 30. August 1965 eingegangenen Manuskripts.

1) *Agfa AG* (Erf. *J. Götze*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 177 482, C. A. 61 (1964), S. 16 212.

2) *Agfa AG* (Erf. *J. Götze* und *H. Kampfer*), Belg. Pat. 654 816, ausgelegt 26. 4. 1965.

gelang es, die Ausbeute an Farbstoff auf eine praktisch brauchbare Höhe zu bringen. Aus dem Filtrat des rohen Farbstoffs konnte aber immer wieder die unbekannte Verbindung isoliert werden.

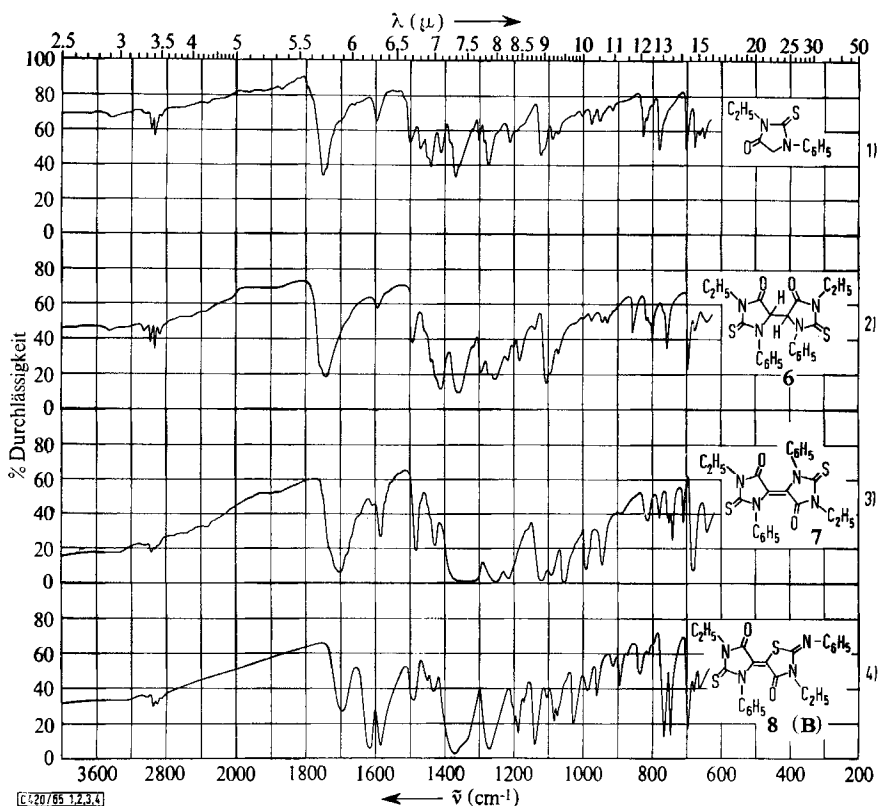
Diese unbekannte, fast farblose Substanz schmilzt bei  $252^\circ$ , das Ausgangsthiohydantoin bei  $128^\circ$ . Die Analyse ergab ein Atomverhältnis von  $C_{11}H_{11}N_2OS$  (219.3) und im Massenspektrum erschien als Molekularpeak ein Signal für die Masse 438. Es lag somit nahe, diese Substanz als dimeres Äthylphenylthiohydantoin (6) anzusehen. Sie ist in Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Schüttelt man eine wäßrige Suspension von 6 mit Silbernitratlösung, dann entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Beim Kochen mit Äthanol lassen sich daraus rote Kristalle mit Schmelzpunkt  $185-190^\circ$  isolieren, deren Analyse genau für eine durch Oxydation aus 6 entstandene Verbindung der vorerst angenommenen Struktur 7 stimmt.



Weitere Anhaltspunkte für die Konstitutionen 6 und 7 ergaben sich aus dem Vergleich des IR-Spektrums von 3-Äthyl-1-phenyl-2-thiohydantoin (Abbild. 1) mit den Spektren von 6 und 7 (Abbild. 2 und 3). Die Spektren des Thiohydantoin und von 6 zeigen eine weitgehend analoge Struktur. Bei unverschobener CO-Bande bei  $1750/\text{cm}$  treten charakteristische Banden- und Intensitätsverschiebungen im Bereich der CH-Deformationsschwingungen um  $1400/\text{cm}$  auf, die auf eine Reaktion an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Thiohydantoinringes hindeuten.

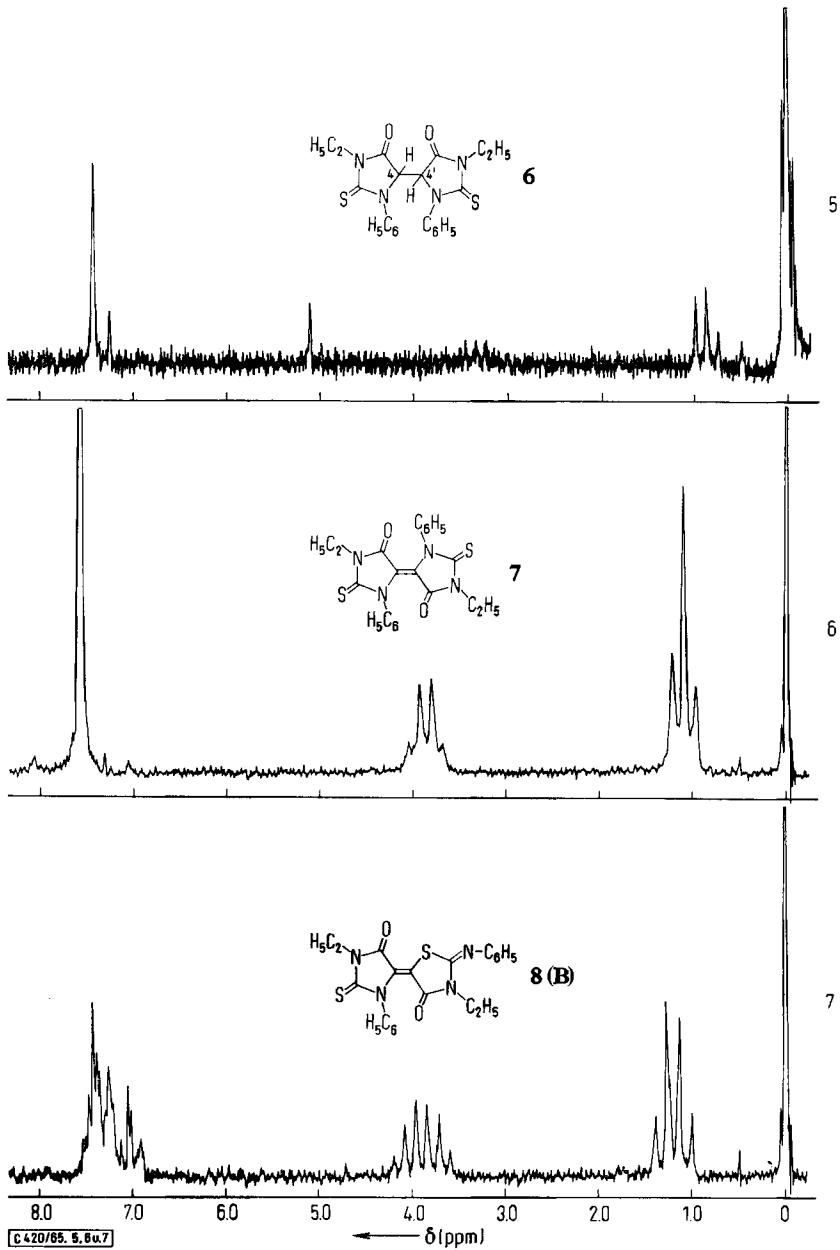
Die Verschiebung der CO-Bande im IR-Spektrum von 7 nach  $1705/\text{cm}$  weist auf eine Konjugation der Carbonylgruppe hin und steht im Einklang mit der Konstitution 7. Einen schlüssigen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Strukturen lieferten dann die NMR-Spektren (Abbild. 5 und 6). Im Spektrum von 6 ist außer den gekoppelten Banden der Äthylgruppe bei 0.9 und 3.3 ppm und der Resonanz der Phenylprotonen bei 7.4 ppm ein weiteres Signal bei 5.1 ppm zu erkennen, dem nach Lage

und relativer Intensität die beiden symmetrisch zueinander liegenden Protonen in 4,4'-Stellung zugeordnet werden müssen. Im NMR-Spektrum von **7** fehlt erwartungsgemäß dieses letztere Signal.



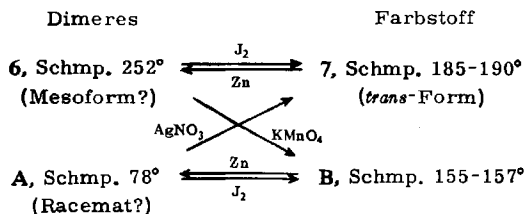
Abbild. 1—4. IR-Spektren von 1) 3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin, 2) Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyl-(4)] (**6**), 3) *trans*-Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyliden-(4)] (**7**), und 4) Farbstoff **8** (B), aufgenommen mit dem IR-Spektrometer Perkin Elmer 237 in KBr

Für eine unabhängige Synthese von **6** und **7** in präparativ brauchbaren Ausbeuten bot sich als einfacher Weg die Oxydation von 3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin an. Nach ersten Versuchen mit z. B.  $\text{FeCl}_3$  fanden wir in  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  das geeignete Oxydationsmittel und in wäßrigem Aceton/Triäthylamin das geeignete Medium, um in guten Ausbeuten das Dimere **6** zu gewinnen. Es zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit der als Nebenprodukt des Farbstoffs **5** erhaltenen Probe. Außerdem stimmten die IR-Spektren überein. Das Dimere ließ sich dann weiter mit Jod/Triäthylamin in Chloroform in ebenfalls guten Ausbeuten zum Farbstoff **7** oxydieren, dessen Identität mit dem durch  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Oxydation von **6** gewonnenen Farbstoff sich durch Misch-Schmelzpunkt und Kongruenz der IR-Spektren erwies. Das Dimere **6** besitzt zwei optisch aktive Zentren an C-4 und C-4' und sollte in einer racemischen und einer Mesoform



Abbild. 5—7. NMR-Spektren von 5) Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyl-(4)] (6), 6) *trans*-Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyliden-(4)] (7) und 7) Farbstoff 8 (B), aufgenommen mit dem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard

existieren. Ferner sollte der Farbstoff **7** als *cis*- und *trans*-Isomeres vorliegen können. In der Tat haben wir bei der Oxydation von **6** mit  $\text{KMnO}_4$  ein **7**-Isomeres in orange-farbenen Kristallen vom Schmelzpunkt  $155-157^\circ$  (**B**) isoliert, das im Massenspektrum einen Molekularpeak mit der Masse 436 zeigt und dünnschichtchromatographisch rein war. Dieses Isomere ließ sich mit Zinkstaub in Eisessig zu einem Isomeren des Thio-hydantoinindimeren **6** vom Schmelzpunkt  $78^\circ$  (**A**) reduzieren, während die Zinkstaub-reduktion von **7** wieder zu **6** führte. Das Isomere Dimere **A** wurde durch Jod/Triäthyl-amin wieder zum Farbstoff **B**, durch Schütteln mit wäßriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung jedoch zum Farbstoff **7** oxydiert. Möglicherweise ist **6** die Mesoverbindung und **A** das Racemat, und es erschien uns zuerst möglich, daß die beiden Farbstoffe **7** und **B** *cis-trans*-Isomere darstellen.

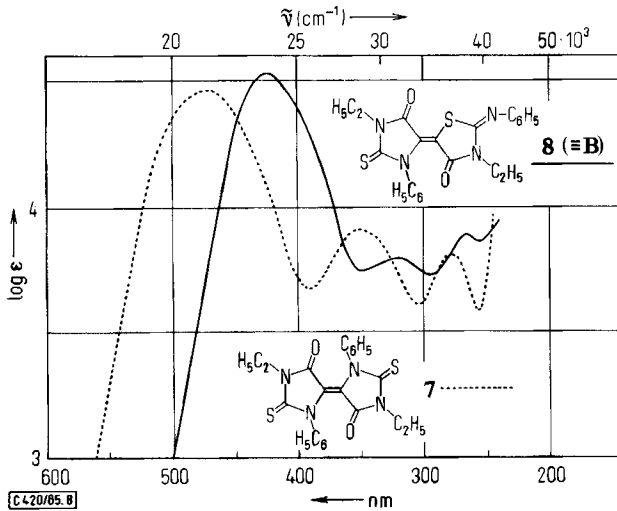


Diese Vermutung fand durch die UV-Spektren von **7** und **B** (**8**) (Abbild. 8) eine starke Stütze. Beide Spektren zeigen eine ähnliche Struktur von drei Banden, wobei die von **B** zur kurzwelligen Seite hin verschoben sind. **7** hat Absorptionsmaxima bei 472, 350 und 278 nm, **B** dagegen bei 424, 320 und 265 nm. Nun gehören diese Verbindungen in die Klasse der Indigofarbstoffe und ein Vergleich mit den UV-Spektren von bekannten *cis-trans*-Indigo-Isomeren sollte Aufschluß geben können. Während der gewöhnliche Indigo wegen H-Brückenbindung nur in der *trans*-Form vorliegt, schließen eine Reihe von Autoren<sup>3)</sup> aus den bei Bestrahlung von *N,N'*-Dialkyl- und *N,N'*-Diacetyl-indigo auftretenden Extinktionsänderungen auf das Vorhandensein von Gleichgewichten zwischen *cis-trans*-isomeren Formen, ohne daß es gelungen wäre, das jeweilige labile Isomere zu isolieren. Eine Isomerentrennung konnte jedoch von Wyman und Brode<sup>4)</sup> an Thioindigo und 5.5'-Dichlor-4.4'.7.7'-tetramethyl-thioindigo erreicht werden, indem Lösungen der Farbstoffe mit Gelblicht bestrahlt und dann chromatographiert wurden. In beiden Fällen sind die ersten Absorptionsbanden der *cis*-Isomeren um 50–60 nm kürzerwellig als die der entsprechenden *trans*-Verbindungen. Ferner kann man zum Vergleich die Absorptionsmaxima von *N,N'*-Dimethylindigo und dem zwangsläufig *cis*-konfigurierten *N,N'*-Äthylen-indigo<sup>5)</sup> heranziehen, obwohl hier kein Isomerenpaar vorliegt. Äthylenindigo absorbiert um 80 nm kürzerwellig als Dimethylindigo.

3) J. Weinstein und G. M. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4007 (1956); W. R. Brode, E. G. Pearson und G. M. Wyman, ebenda **76**, 1034 (1954); R. Pummerer und G. Marondel, Liebigs Ann. Chem. **602**, 228 (1957).

4) G. M. Wyman und W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1487 (1951).

5) R. Pummerer, F. Meininger, G. Schrott und H. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **590**, 195 (1954).



Abbild. 8. UV-Spektrum von *trans*-Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyli- den] (4) (7) und Farbstoff 8 (B), aufgenommen mit dem Spectronic 505-Gerät in  $10^{-4}$ -molarer Lösung in Methanol

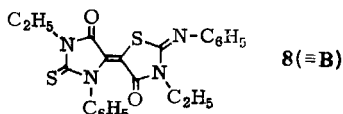
Vergleich der Absorptionsmaxima von bekannten *trans-cis*-Indigoiden mit denen von 7 und B (8)

	<i>trans</i> (nm)	<i>cis</i> (nm)	$\Delta_{\text{trans/cis}}$ (nm)
Farbstoff 7	472		48
Farbstoff B (8)		424	
Thioindigo	544	485	59
5.5'-Dichlor- 4.4'.7.7'-tetramethyl-thioindigo	570	520	50
<i>N,N'</i> -Dimethyl-indigo	650		
<i>N,N'</i> -Äthylen-indigo		570	80

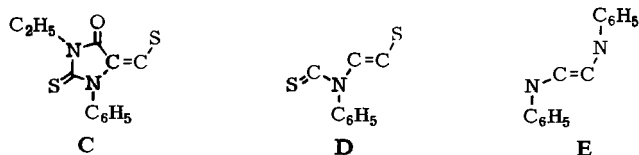
Wie man der Tab. entnimmt, sind die Differenzen der langwelligen Absorptionsmaxima bei den Isomeren 7 und B und den bekannten *trans-cis*-konfigurierten Indigoiden von gleicher Größenordnung. Nach diesen und den chemischen Eigenschaften erschien es gerechtfertigt, dem Farbstoff 7 *trans*- und B *cis*-Konfiguration zuzuordnen.

Zweifel an der Richtigkeit dieser Vermutung entstanden beim Vergleich der IR-Spektren von 7 (Abbild. 3) und B (Abbild. 4). Der isomere Farbstoff B zeigt außer der CO-Frequenz bei 1695/cm zwei weitere starke Banden im Doppelbindungsbereich bei 1583 und 1615/cm. Bei Vorliegen einer *cis*-Struktur hätte man aber lediglich eine Verschiebung der CO-Frequenz nach höheren Frequenzen, aber nicht das Auftreten von neuen und zudem stärkeren Banden erwarten müssen. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden die NMR-Spektren von 7 (vgl. Abbild. 6) und B (vgl. Abbild. 7) verglichen. Im Gegensatz zu 7 zeigt das Spektrum von B durch die Aufspaltung der Banden im  $\text{CH}_3$ -Bereich bei 1.2 ppm und im  $\text{CH}_2$ -Bereich bei 3.9 ppm die Anwesenheit zweier verschiedener Äthylgruppen an. Außerdem weist das Signal im Bereich der Phenyl-

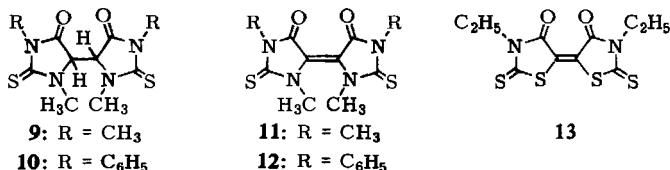
protonen um 7–7.5 ppm eine Feinstruktur auf, die auf eine andere Stellung wenigstens einer Phenylgruppe hinweist. Nach diesem Sachverhalt war eine Formulierung als *cis-trans*-Isomerie nicht mehr vertretbar. Da andererseits die massenspektroskopisch bestimmten Molgewichte und die Elementaranalyse gleiche Werte für **7** und **B** ergaben, muß es sich um eine Strukturisomerie handeln. Wir schlagen deshalb für die zu **7** isomere Verbindung **B** die Konstitution **8** vor.



Für diese Formulierung sprechen die im IR-Spektrum von **8** neu hinzugetretenen Banden, von denen eine der C=N-Bindung zugeordnet werden könnte, die Signale für zwei verschiedene Äthylgruppen und die Aufspaltung des Phenylprotonensignals im NMR-Spektrum sowie die Untersuchung des Massenspektrums mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (Gerät MS 9 der Fa. AEI). Dabei treten im Spektrum von **8** neben dem Molekularpeak ein intensiver Peak der Masse 262,0235 (**C**) und ein Peak der Masse 190,9827 (**D**) auf, für die sich die Formeln  $C_{12}H_{10}N_2OS_2$  (ber. Masse 262,0234) und  $C_9H_5NS_2$  (ber. 190,9863) der entsprechenden Fragmente ergeben. Die Massen **C** und **D** fehlen im Spektrum von **7**, dafür erscheint in **7** ein intensiver Peak der Masse 206 (**E**), der in **8** fehlt. Den Fragmenten **C** und **D** aus **8** und **E** aus **7** können folgende Formeln zugeordnet werden:



Um zu prüfen, inwieweit der oben skizzierte Weg zur Synthese von **7** einer Verallgemeinerung fähig ist, haben wir 1,3-Dimethyl- und 1-Methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin mit  $K_3Fe(CN)_6$  behandelt und dabei die entsprechenden Dimeren **9** und **10** erhalten. Diese ließen sich wie **6** mit Jod zu den entsprechenden Farbstoffen **11** und **12** oxydieren. Die Anwendung der Methode auf 3-Äthyl-rhodanin führte bei Verwendung von Jod als Oxydationsmittel in einer Stufe zu dem bereits von *Nederlof*<sup>6)</sup> beschriebenen Farbstoff **13**.



Während der Zusammenstellung dieser Arbeit berichteten *Mayer* und *Thieme*<sup>7)</sup> über die Luftoxydation von in 1-Stellung unsubstituierten 2-Thio-hydantoinen, die

<sup>6)</sup> A. *Nederlof*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 578 (1962).

<sup>7)</sup> R. *Mayer* und H. *Thieme*, J. prakt. Chem. [4] **27**, 213 (1964).

zu alkalilöslichen indigoähnlichen Farbstoffen führt. Diese können, genau wie Indigo selbst, mit Dithionit verküpt und durch Luftsauerstoff wieder in die Farbstoffe übergeführt werden. Als Zwischenstufe bei der Synthese dieser indigoiden Farbstoffe werden auch die zu unseren Verbindungen **6**, **9** und **10** formal analogen dimeren Zwischenstufen beschrieben, jedoch ohne Substituenten am Stickstoffatom 1. Der konstitutionelle Unterschied beider Reihen (3- bzw. 1.3-disubstituierte Thiohydantoin- und Dimere) ist für das verschiedene Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln und für die verschiedene Löslichkeit der Farbstoffe verantwortlich. Somit sind durch *Mayer* und *Thieme* sowie durch die vorliegende Untersuchung indigoähnliche Thiohydantoinfarbstoffe bekannt geworden, die einmal der Indigo-Reihe und zum andern der *N*-Alkyl-indigo-Reihe zuzuordnen sind, wobei in einem Falle in Abhängigkeit vom Oxydationsmittel eine Umlagerung des Thiohydantoinringes erfolgte.

Für die Aufnahmen der Spektren (NMR-, UV- und Massenspektren) sowie die Diskussion der Ergebnisse haben wir den Herren Dr. *H. Walz* und Dr. *W. Hess* (Ing.-Abtlg. AP Farbfabriken Bayer), Dr. *R. Müller* (Physiklabor d. Agfa-Gevaert AG), Dr. *W. Meise* (Anorg. physikal. Labor d. Farbfabriken Bayer) und Prof. *M. Pestemer* (Wiss. Hauptlabor d. Farbfabriken Bayer) zu danken.

### Beschreibung der Versuche

#### *Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyl-(4)] (6)*

a) Als Nebenprodukt bei der Synthese des *Dimethinmerocyanins 5*: 200 g des rohen Zwischenproduktes **4** (aus **3** und *N,N'*-Diphenyl-formamidin in Acetanhydrid durch halbstdg. Erwärmen auf dem Dampfbad und Ausfällen mit Essigester), 115 g *3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin*, 1740 ccm Methanol und 85 g Triäthylamin kocht man 35 Min. unter Rückfluß, filtriert heiß und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 345 g *NaJ* in 700 ccm Methanol. Der Farbstoff **5** kristallisiert aus und wird nach 3 Stdn. abgesaugt. Aus Methanol/Wasser Schmp. 370°, Ausb. 40 g (13%, bez. auf Äthylphenylthiohydantoin).

$\text{NaC}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (606.3) Ber. C 49.9 H 4.6 N 7.0 O 23.9 S 10.6 Na 3.8  
Gef. C 50.3 H 4.5 N 7.1 O 23.3 S 10.6 Na 3.7

Aus dem Filtrat scheidet sich innerhalb von 2 Tagen erneut ein Niederschlag aus. Er wird zur Entfernung von noch beigemischem **5** mit Methanol und Wasser ausgekocht und dann zweimal aus Eisessig unter Kohlezusatz umkristallisiert. Man erhält etwa 10 g (ca. 9%, bez. auf Äthylphenylthiohydantoin) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 252°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (438.4) Ber. C 60.3 H 5.1 N 12.8 O 7.3 S 14.6  
Gef. C 59.6 H 5.0 N 12.6 O 8.4 S 14.7

b) *Durch direkte Synthese*: 22 g *3-Äthyl-1-phenyl-2-thio-hydantoin* in 200 ccm Aceton werden mit 12 g Triäthylamin versetzt. Dazu wird unter Rühren bei 50–60° eine Lösung von 35 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in 200 ccm Wasser gegeben, 5 Min. gerührt, nach Zusatz von 200 ccm Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Methanol und Trocknen erhält man 19.9 g eines fast farblosen Rohprodukts vom Schmp. 240–243°; aus Eisessig oder Pyridin Schmp. 249–252°. Reinausb. 13.6 g (62%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (438.4) Ber. C 60.3 H 5.1 N 12.8 O 7.3 S 14.6  
Gef. C 60.2 H 5.2 N 12.4 O 7.8 S 14.8



*trans-Bis-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyliden-(4)] (7)*

a) *Durch Oxydation von 6 mit Silbernitrat*: 44 g **6** teigt man mit wenig Wasser an, verreibt gut und füllt mit Wasser auf etwa 2 l auf. Unter kräftigem Rühren läßt man innerhalb von 45 Min. eine Lösung von 34 g Silbernitrat in 2 l Wasser zufließen, rührt noch eine halbe Stde. nach, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Der i. Vak. getrocknete Rückstand (ca. 55 g) wird nacheinander mit 1200, 250 und nochmals 250 ccm Äthanol ausgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich aus den einzelnen Extrakten unreine Dimere vom Schmp. 235° ab. Die Filtrate dieser Niederschläge werden vereinigt und auf 600 ccm eingeeengt. Durch fraktionierte Kristallisation lassen sich 4 Substanzproben isolieren:

Frakt. 1. 0.5 g; Schmp. 180°, Gemisch aus rotbraunen, grünglänzenden derben Kristallen und feinen gelben Nadeln; Frakt. 2. ca. 6 g; Schmp. 185–190°, Gemisch aus viel derben roten Kristallen und wenig gelben Nadeln; Frakt. 3. 0.8 g; Schmp. 185–190°, rote Kristalle; Frakt. 4. 0.6 g; Schmp. 180°, wie Frakt. 1.

Aus Frakt. 2. können die gelben Nadeln durch Abschlämmen mit Äthanol oder Isopropylalkohol von den schwereren roten Kristallen getrennt werden. Analyse der roten Kristalle:

$C_{22}H_{20}N_4O_2S_2$  (436.3) Ber. C 60.6 H 4.6 N 12.8 O 7.3 S 14.7  
Gef. C 60.4 H 4.7 N 12.9 O 7.7 S 14.6

b) *Durch Oxydation von 6 mit Jod*: 9.0 g **6** werden unter Zusatz von 6 ccm Triäthylamin in 250 ccm Chloroform gelöst und bei 0–10° eine Lösung von 5.3 g Jod in 150 ccm Chloroform unter Rühren zugetropft. Die Umsetzung ist dann bereits beendet. Die Lösung wird mit Wasser und verd. Salzsäure extrahiert, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, eingedampft, der Rückstand mit heißem Äthanol behandelt und kalt abgesaugt. Man erhält so 7.4 g Rohfarbstoff, der aus Äthanol in rotbraunen, grünglänzenden Kristallen oder auch großen Aggregaten anfällt und bei 185–190° schmilzt. Reinausb. 4.5 g (50%).

UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  472 nm (log  $\epsilon$  4.46).

Eine Probe des Farbstoffs liefert durch kurzes Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig, Filtrieren und Abkühlen das farblose Dimere **6** vom Schmp. 249–252° zurück.

*Farbstoff 8 (B) (4-Oxo-2-phenylimino-3-äthyl-5-[5-oxo-2-thioxo-1-äthyl-3-phenyl-imidazolidinyliden-(4)]-thiazolidin)*: 5.0 g **6** werden in 150 ccm Aceton (p.a.) bei 50° gerührt und mit 1.4 g  $KMnO_4$  versetzt. Nach halbstdg. Rühren wird vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltriert und die orangefarbene Lösung eingedampft. Der Rückstand gibt aus Äthanol 1.4 g orangefarbene Nadeln vom Schmp. 155–157°.

UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  424 nm (log  $\epsilon$  4.53).

$C_{22}H_{20}N_4O_2S_2$  (436.3) Ber. C 60.6 H 4.6 N 12.8 O 7.3 S 14.7  
Gef. C 60.3 H 4.6 N 12.7 O 7.6 S 14.8

Eine Probe dieses Farbstoffs ergab durch kurzes Kochen mit Zinkstaub in Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 77–78° (A), die mit Jod/Triäthylamin wieder zum Farbstoff **8** (Schmp. 156°) oxydiert wurden. Beim Schütteln von A mit wäbr. Silbernitrat-Lösung bildet sich dagegen der *trans*-Farbstoff **7**.

*Bis-[5-oxo-2-thioxo-1.3-dimethyl-imidazolidinyl-(4)] (9)*: 7.2 g 1.3-Dimethyl-2-thio-hydantoin werden in 80 ccm Aceton gelöst und nach Zugabe von 6 g Triäthylamin bei 50° mit 17 g  $K_3Fe(CN)_6$  in 80 ccm Wasser versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **6**. Man erhält 4.4 g Rohprodukt, aus Eisessig Schmp. 224–230°.

$C_{10}H_{14}N_4O_2S_2$  (286.4) Ber. C 42.0 H 4.9 N 19.5 O 11.2 S 22.4  
Gef. C 42.0 H 4.9 N 19.4 O 12.3 S 21.8

*Bis-[5-oxo-2-thioxo-1,3-dimethyl-imidazolidinyliden-(4)]* (11): 14.3 g **9** werden, wie bei **7** beschrieben, mit 13.5 g *Jod* in  $\text{CHCl}_3$ /Triäthylamin oxydiert. Man erhält 12.1 g Rohfarbstoff, aus Aceton 10.7 g reines **11** in roten, grünglänzenden, pyramidenförmigen Kristallen vom Schmp. 247—252°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (284.4) Ber. C 42.25 H 4.25 N 19.7 O 11.25 S 22.55  
Gef. C 42.3 H 4.5 N 19.8 O 11.5 S 22.6

*Bis-[5-oxo-2-thioxo-3-methyl-1-phenyl-imidazolidinyl-(4)]* (10): Aus 10.3 g *1-Methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin* werden mit 17 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in wäbr. Aceton analog **6** 8.0 g eines fast farblosen Pulvers vom Schmp. 277—282° erhalten. Aus Methyläthylketon Schmp. 290—294°.

*Bis-[5-oxo-2-thioxo-3-methyl-1-phenyl-imidazolidinyliden-(4)]* (12): Aus 2.2 g **10** werden mit 1.5 g *Jod* analog **7** 1.3 g Farbstoff erhalten, aus Methyläthylketon rote, bei 310—315° schmelzende Kristalle.

*Bis-[4-oxo-2-thioxo-3-äthyl-thiazolidinyliden-(5)]* (13): 16.1 g *3-Äthyl-rhodanin* werden in 100 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 22 g Triäthylamin unter Rühren und Eiskühlung mit 26 g *Jod* portionsweise versetzt. Danach wird noch eine halbe Stde. gerührt und nach Zufügen von 300 ccm Methanol der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Rohausb. 14.3 g. Aus Chloroform erhält man 10.3 g reinen Farbstoff vom Schmp. 252—254° in orangefarbenen Blättchen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$  (318.5) Ber. C 37.7 H 3.2 N 8.8 O 10.1 S 40.2  
Gef. C 37.9 H 3.2 N 8.8 O 10.5 S 40.3

[420/65]