

Argument zugunsten einer solchen Fixierung lässt sich jedoch darin sehen, dass die Absorptionsspektren von Metallionen wie  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in ihren ATP-Komplexen von denjenigen der betreffenden Komplexe mit Triphosphat verschieden sind (s. Fig. 4). Die kurzwellige Verschiebung der Absorptionsbanden um ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  und die Erhöhung ihrer Intensität bedeuten, dass in den ATP-Komplexen ausser der Polyphosphatkette noch ein weiterer Molekelteil mit dem Metallion in Wechselwirkung tritt. Die in Struktur III dargestellte Wechselwirkung eines Hydrat- $\text{H}_2\text{O}$  mit der Diol-Gruppierung der Ribose könnte der Richtung und Grössenordnung nach die in Fig. 4 dargestellte Veränderung der Absorption der Zentral-Ionen durchaus bewirken.

Herrn Professor H. ERLNMEYER danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Wertvolle Anregungen verdanke ich Herrn PD Dr. O. SCHINDLER und Herrn Dr. B. PRIJS. Die Rotationsdispersions-Spektren konnten dank der freundlichen Bemühung von Herrn Dr. F. BURKHARDT im Forschungslaboratorium der Fa. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, aufgenommen werden. Hierfür sowie für die von der Kommission für Atomwissenschaft des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG gewährte Unterstützung sei an dieser Stelle Dank gesagt.

#### SUMMARY

The complexes of the metal ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with ATP and some other ribotides are shown to lose protons at pH-values, at which hydrolysis of complex bound metal ions normally does not occur. Evidence is given for the formation of H-bridged association products between the ribose 2,3-diol group and metal ion hydroxy-complexes.

Institut für Anorganische Chemie  
an der Universität Basel

## 150. Amidchloride als elektrophile Reagentien: Umsatz mit Methiden (Cyaninbildung) und Alkoholaten

von H. H. Bosshard, E. Jenny und Hch. Zollinger

(12. V. 61)

1. *Einleitung.* Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass Amidchloride die wirksamen Partikeln bei der durch Dimethylformamid katalysierten Darstellungsmethode von Säurechloriden<sup>1)</sup> und bei der Aldehydsynthese nach VILSMEIER<sup>2)</sup> sind. Die experimentellen Resultate (Reaktionsprodukte, IR.-Spektren usw.) deuten – in Übereinstimmung mit denjenigen anderer Autoren<sup>3)</sup> 4) – auf die ionisierte Struktur  $\text{Ia} \leftrightarrow \text{Ib}$  der Formamidchloride. Die Grenzstruktur Ib und die ausschliessliche Bildung des *para*-

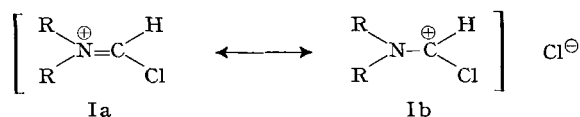
1) H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1653 (1959).

2) H. H. BOSSHARD & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1659 (1959). Dr. Z. ARNOLD, Prag, machte uns freundlicherweise darauf aufmerksam, dass das Dimethylformamidchlorid erstmals von Z. ARNOLD, *Chem. Listy* **52**, 2013 (1958), in der wissenschaftlichen Literatur erwähnt wurde. Auf die Rolle der Amidchloride bei der VILSMEIER'schen Aldehyd-Synthese wurde zum ersten Mal im DBP 1060375 (CIBA, Erf. E. JENNY; Anmeldedatum 27. 8. 1956) hingewiesen.

3) Z. ARNOLD & F. ŠORM, *Chem. Listy* **51**, 1082 (1957); CH. JUTZ, *Chem. Ber.* **91**, 850 (1958); vgl. auch Z. ARNOLD & J. ŽEMLIČKA, *Coll. czechoslov. chem. Comm.* **24**, 2378 (1959).

4) F. CRAMER & K. BAER, *Chem. Ber.* **93**, 1231 (1960).

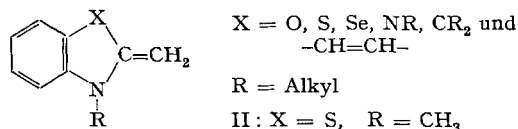
Isomeren bei der VILSMEIER-Reaktion von N-Dimethylanilin lassen erkennen, dass die Amidchloride elektrophile Reagentien sind.



Neue Umsetzungen von Amidchloriden mit nukleophilen Substraten sind kürzlich von CRAMER & BAER<sup>4)</sup>, und auf breiterer Basis vor allem von EILINGSFELD, SEEFELDER & WEIDINGER<sup>5)</sup> sowie von ARNOLD & ŽEMLIČKA<sup>6)</sup> gefunden worden.

Wir beschreiben im folgenden weitere Reaktionen von Amidchloriden, nämlich den Umsatz mit Methiden, wodurch Hemicyanine und symmetrische Cyanine hergestellt werden können. Ausserdem möchten wir in Erweiterung der Resultate von EILINGSFELD, SEEFELDER & WEIDINGER<sup>5)</sup> über die Herstellung von Amidacetalen durch Umsatz mit Alkoholaten berichten.

2. *Reaktion von Dimethylformamidchlorid mit Methiden*<sup>7)</sup>. In Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen, wie z. B. in Methiden des folgenden Typs:



lassen sich bekanntlich die Wasserstoffatome der Methylengruppe elektrophil substituieren. Wir untersuchten deshalb die Möglichkeit einer Reaktion mit Amidchloriden und verwandten Verbindungen. Wir wählten dafür das N-Methyl-benzthiazolonmethid (II).

Beim Umsatz von II mit Dimethylformamidchlorid in Chloroform oder Methylenchlorid entsteht 3-Methyl-2-(β-chlor-β-dimethylamino-äthyl)-benzthiazoliumchlorid (III). Diese Verbindung entspricht dem Zwischenprodukt einer elektrophilen aromatischen Substitution. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Elementaranalyse und aus dem Vergleich ihres UV.-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 4500$ ) mit demjenigen des 2,3-Dimethyl-benzthiazoliumchlorids (IV,  $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 15200$ ). Das Gemisch der Reaktionskomponenten zeigt kurz nach dem Zusammengehen im infraroten Spektralbereich (Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) kein Methid II mehr, im UV.-Spektrum ist die erwähnte Bande bei 287 mμ stark ausgeprägt, daneben ist aber bereits etwas Hemicyanin V entstanden (Bande bei 382 mμ).

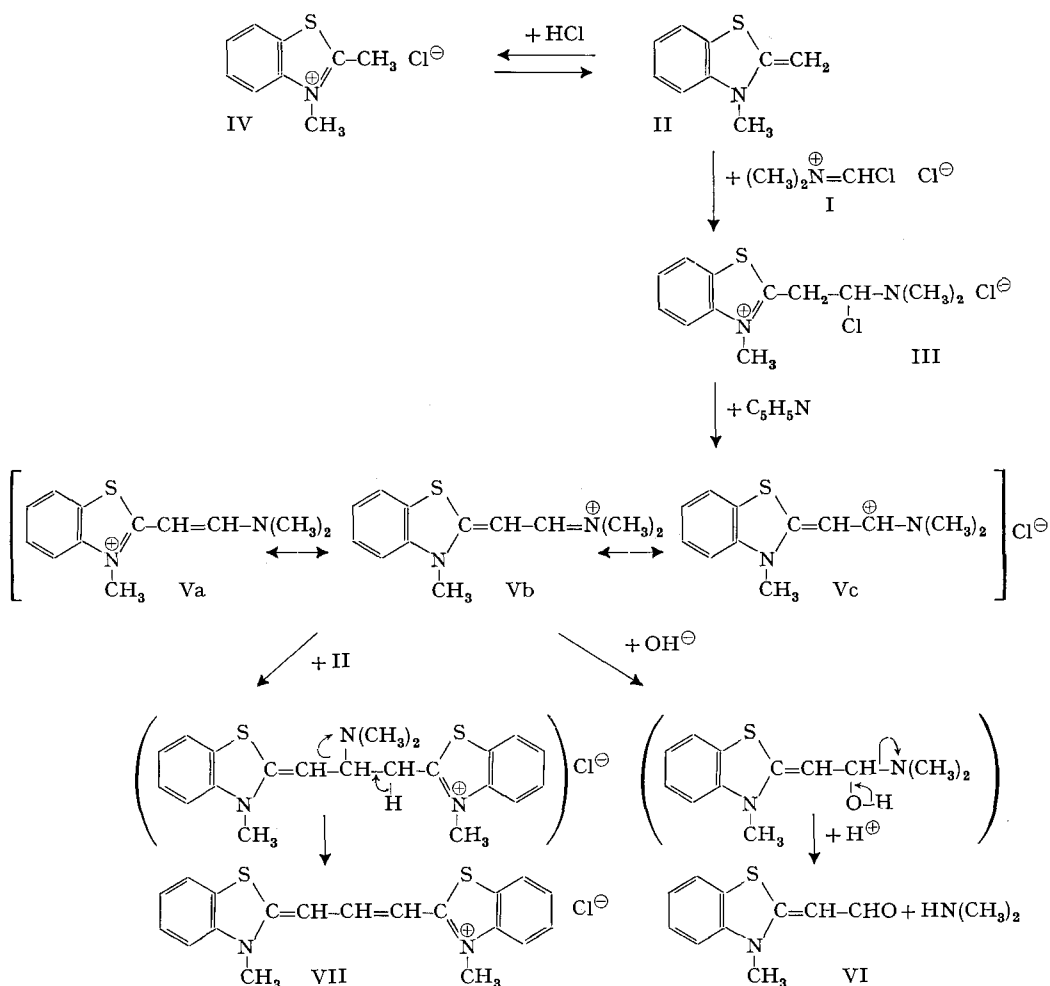
Aus der Lösung des Zwischenproduktes III lässt sich V durch HCl-Abspaltung mittels Pyridin gewinnen. In schlechterer Ausbeute erhält man das Hemicyanin, wenn man das Amidchlorid I langsam mit einer Lösung von je einem Äquivalent Methid II und Pyridin versetzt. Offenbar bildet sich dabei vorwiegend ein Produkt aus Amidchlorid und Pyridin, aus dem das Hemicyanin nicht oder nur schwer entstehen kann. Im Gegensatz dazu lässt sich das Hemicyanin in besserer Ausbeute aus der Additions-

<sup>5)</sup> H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER & H. WEIDINGER, *Angew. Chem.* **72**, 836 (1960).

<sup>6)</sup> Z. ARNOLD & J. ŽEMLIČKA, *Coll. Czechoslov. chem. Comm.* **25**, 1302 (1960); Z. ARNOLD, *ibid.* **25**, 1308, 1313 (1960); M. ZARAL & Z. ARNOLD, *Tetrahedron Letters* **1960**, No. 14, 9.

<sup>7)</sup> Schweiz. Patentgesuch 5297/60, CIBA.

verbindung von Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid gewinnen. Bei der Reaktion des Phosphoroxychlorid-Additionsproduktes mit dem Methid konnten wir eine dem Zwischenprodukt III entsprechende Verbindung weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen. Wir vermuten, dass hier die Stufe III-V rascher durchlaufen wird, da  $\text{PO}_2\text{Cl}_2^-$  ein besserer Protonakzeptor als das Chlorid-Ion sein dürfte.

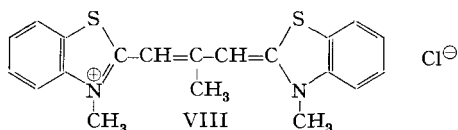


Das Hemicyanin V ist ebenfalls eine elektrophile Partikel (Carbonium-Grenzstruktur Vc): Mit Hydroxyl-Ionen entsteht aus V die Verbindung VI<sup>8)</sup>. Obschon sie formal ein Aldehyd ist, entspricht sie in ihrem Verhalten eher einem «vinylogem Formamid»  $\text{>N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CHO}$ : Das IR.-Spektrum enthält keine charakteristische Aldehyd-Carbonylbande. Ausserdem lassen sich Verbindungen dieses Typs mit Phosgen glatt und quantitativ in «vinylogem Amidchloride» überführen (vgl. unten).

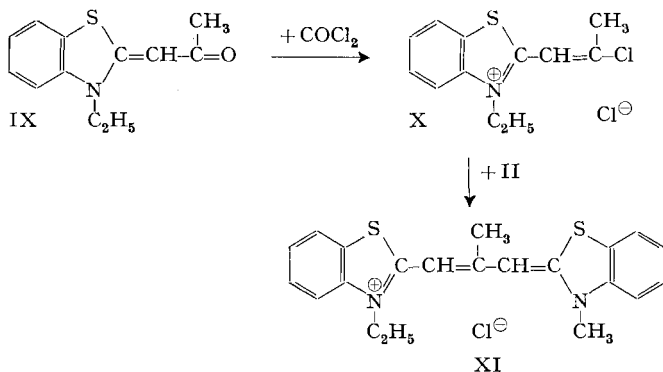
<sup>8)</sup> Analog zu DBP 1060375, CIBA, Bsp. 2.

In Gegenwart eines weitem Äquivalents Methid kann aus dem Hemicyanin V Thiazolpurpur, d. h. das symmetrische Cyanin VII, gewonnen werden. Diese Cyaninbildung entspricht der bekannten Synthese aus dem  $\text{POCl}_3$ -Formamid-Addukt<sup>9)</sup>.

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten von Derivaten homologer Säureamide von Interesse: Während wir aus dem  $\text{POCl}_3$ -Anlagerungsprodukt an Dimethylacetamid leicht Bis-[3-methyl-benzthiazol-(2)]- $\beta$ -methyl-trimethincyanin-chlorid (VIII) erhielten, ergibt Dimethylacetamidchlorid mit dem Methid II nur einen farblosen Niederschlag. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Acetamid-Derivate steht in Analogie zu Beobachtungen verschiedener Autoren bei VILSMEIER- und andern Substitutionsreaktionen (vgl. z. B. 2)<sup>5)</sup>).



Interessanterweise entsteht aus dem «vinylogen Acetamid» IX mit  $\text{COCl}_2$  glatt und in quantitativer Ausbeute das Amidchlorid X, welches mit dem Methid II das  $\beta$ -Methyl-trimethincyanin XI in einer bessern Ausbeute (60%) liefert als aus dem entsprechenden  $\text{POCl}_3$ -Addukt.



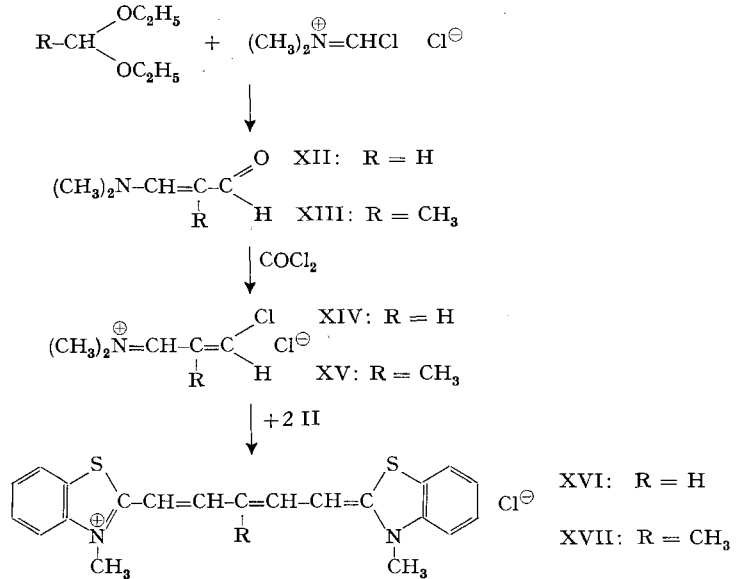
Thiazolpurpur lässt sich auch aus dem Zwischenprodukt III durch Zusatz von II gewinnen: Das Methid wirkt primär als Base und bildet das Hemicyanin, aus dem dann VII entsteht. Das aus dem Methid entstandene 2,3-Dimethylbenzthiazolium-Ion (IV) ist wohl nicht oder viel weniger reaktionsfähig als die Base; die Konzentration an Methid im Gleichgewicht  $\text{II} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{IV}$  genügt aber offenbar, um die Bildung von VII aus dem Hemicyanin in Gang zu bringen; die Ausbeute nach dieser Methode ist jedoch erwartungsgemäss schlechter.

Analog zum Trimethin VII lassen sich Pentamethine der Benzthiazol-Reihe herstellen, wenn man an Stelle des Dimethylformamidchlorids seine Vinylogen verwendet. Diese sind nach ARNOLD, ŠORM & ŽEMLIČKA<sup>10)</sup> leicht aus Acetalen, Dimethyl-

<sup>9)</sup> USP 2231 659, EASTMAN KODAK.

<sup>10)</sup> Z. ARNOLD & F. ŠORM, Coll. czechoslov. chem. Comm. 23, 452 (1958); Z. ARNOLD & J. ŽEMLIČKA, *ibid.* 24, 2378, 2385 (1959).

formamidchlorid und Phosgen über  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -alkyl-acroleine (XII und XIII) als Zwischenstufen zugänglich. Aus den beiden vinylogenen Amidchloriden XIV und XV erhielten wir mit 2 Äquivalenten Methid II Bis-[3-methyl-benzthiazol-(2)]-pentamethincyanin-chlorid (XVI) und das  $\gamma$ -Methyl-Homologe XVII. Es ist bemerkenswert, dass das vinyloge Amidchlorid XV im Gegensatz zum oben erwähnten Dimethylacetamidchlorid mit dem Methid II das Cyanin bildet. Der Schluss, dass die Reaktionsfähigkeit der Amidchloride nur durch Alkylreste am  $\alpha$ -, nicht aber am  $\beta$ -Kohlenstoff erschwert wird, lässt sich jedoch nicht verallgemeinern, da wie erwähnt das  $\alpha$ -substituierte Amidchlorid X sich mit dem Methid II gut umsetzen lässt.



3. Zur Darstellung von Amidacetalen aus Amidchloriden. Unabhängig von EILINGSFELD, SEEFELDER & WEIDINGER<sup>5)</sup> haben auch wir gefunden, dass die von MEERWEIN und Mitarbeitern<sup>11)</sup> entdeckten *Amidacetale* sehr einfach aus Amidchloriden und Alkoholaten gewonnen werden können<sup>12)</sup>. Nicht nur Dimethylformamidchlorid, sondern auch das entsprechende Acetamid-Derivat lässt sich mit Alkoholat umsetzen. Die von uns hergestellten Amidacetale sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

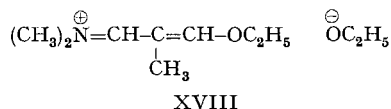
Tabelle 1. Aus Amidchloriden hergestellte Amidacetale

Amidacetale	Sdp.	Ausbeute
Dimethylformamid-diäthylacetal . . . . .	140°/760 Torr	71%
Dimethylacetamid-diäthylacetal . . . . .	56– 58°/13 Torr	65%
Dimethylbenzamid-diäthylacetal . . . . .	115–119°/13 Torr	63%
Dimethylformamid-dicyclohexylacetal . . . . .	75– 80°/11 Torr	35%
Dimethylformamid-dibenzylacetal . . . . .	95–100°/11 Torr	30%

<sup>11)</sup> H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT & J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).

<sup>12)</sup> Belg. Pat. 598238, CIBA.

Vinyloge Amidchloride lassen sich ebenfalls in Amidacetalen überführen. So konnten wir aus  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methyl-acrolein (XIII) über das Amidchlorid XV das Amidacetal XVIII gewinnen:



Aus der Analogie zwischen den IR.-Spektren von Amidchloriden und Amidacetalen ergibt sich, dass beide Verbindungsgruppen vorwiegend als ionisierte Körper (I bzw. XVIII) vorliegen. Während die Amidchlorid-Spektren jedoch nur in Gegenwart von LEWIS-Säuren ( $\text{AlCl}_3$  als Komplexbildner für das Chlorid-Ion) keinen Untergrund mehr aufwiesen<sup>2)</sup>, ist dies bei den Amidacetalen auch ohne Zusätze der Fall (Tab. 2).

Tabelle 2.  $\text{C}=\text{N}$ -Banden von Amidchloriden und Amidacetalen

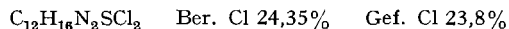
Verbindungen	$\overset{\ominus}{\text{X}} = \text{Cl}^{\ominus}$	$\overset{\ominus}{\text{X}} = \text{OC}_2\text{H}_5$	$\overset{\ominus}{\text{X}} = \text{AlCl}_4^{\ominus}$
$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CH}-\text{Cl} \quad \text{X}^{\ominus}$	5,95 $\mu^2$ )	5,95 $\mu$	6,00 $\mu^2$ )
$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \quad \text{X}^{\ominus}$	6,05 $\mu$	5,88 $\mu$	6,07 $\mu$
$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \quad \text{X}^{\ominus}$	6,12 $\mu$	6,12 $\mu$	6,13 $\mu^2$ )

MEERWEIN<sup>13)</sup> zeigte vor einiger Zeit, dass aus Amidacetalen und Methiden Cyanine entstehen. Dies ist aus der Analogie zwischen Amidchloriden und -acetalen leicht verständlich. Durch Umsatz mit Dimethylbenzthiazoliumchlorid (IV) konnten wir deshalb auch aus dem Amidacetal XVIII das Pentamethin XVII gewinnen.

Wir danken Herrn Dr. H. BRÜNGGER, phototechnische Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, für anregende Diskussionen.

### Experimenteller Teil

1. *Darstellung von 3-Methyl-2-( $\beta$ -chlor- $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzthiazoliumchlorid (III).* Die Lösung von 1,63 g N-Methylbenzthiazolon-methid (II) in 50 ml Methylenchlorid wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° zu 1,28 g Dimethylformamidchlorid (I) in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Nach einigen Stunden bei 0° kristallisiert III als farblose Verbindung aus (0,6 g). Smp. 237–242° (Zers.). UV.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 4300$ ); 287  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 4500$ ); 294  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 3900$ ).



2. *2-(Dimethylaminovinyl)-3-methyl-benzthiazoliumchlorid (V) aus III.* 0,2 g der Verbindung III wird in 5 ml Pyridin und 5 ml Alkohol kurz auf 70° erwärmt; dann wird die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Pyridins im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 1N wässriger Salzsäure gelöst, nochmals eingedampft und aus Alkohol/Äther zweimal umkristallisiert. Man erhält ein Produkt von Smp. 235–237°, dessen UV.-Spektrum mit demjenigen des nach 3. hergestellten Produkts identisch ist.

<sup>13)</sup> H. MEERWEIN, Vortrag Basler Chemische Gesellschaft, 29. 5. 1959.

3. *Hemicyanin V aus Dimethylformamidchlorid und N-Methyl-benzthiazolon-methid (II)*. Die Lösung von 4,1 g Methid II und 2 g Pyridin in 40 ml Chloroform wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° innert 2 Std. zu einer Lösung von 3,2 g Amidchlorid I in 20 ml Chloroform getropft. Das Gemisch wird 15 Std. bei 0° gehalten, bei 20° im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol und Alkohol/Aceton umkristallisiert (1,6 g). Smp. 235° (Zers.). UV.-Spektrum (Alkohol):  $\lambda_{\max} = 385 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 62000$ );  $273 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 10000$ );  $250 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 16200$ ).

Das Chlorid wird in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumbromid-Lösung versetzt. Das ausgefallene, kristalline Produkt lässt sich aus Methanol und Methanol/Aceton umkristallisieren. Smp. 274–275°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SBr}$  Ber. C 48,16 H 5,02 N 9,36% Gef. C 48,2 H 5,0 N 9,0%

4. *Hemicyanin V aus Dimethylformamid, Phosphoroxychlorid und N-Methylbenzthiazolon-methid*. 1,46 g Dimethylformamid werden unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluss mit 3 g Phosphoroxychlorid versetzt. In diese Lösung lässt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° eine Lösung von 3,2 g Methid II in 50 ml Methylenchlorid tropfen. Gegen Ende der Reaktion entsteht ein hellgelber Niederschlag, dessen Menge beim Stehen über Nacht bei 0° noch etwas zunimmt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus Alkohol/Aceton umkristallisiert (2 g). Smp. 235–237°. Das UV.-Spektrum ist mit demjenigen der nach 3. hergestellten Substanz identisch.

5. *Alkalische Spaltung des Hemicyanins V zu VI*. 1 g Hemicyanin V wird in 20 ml 15-proz. Natronlauge bei 20° verrührt. Nach 30 Min. wird das zuerst ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt kristallin und kann abgesaugt werden (0,5 g). Die aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 105–107°. UV.-Spektrum (Hexan):  $\lambda_{\max} = 353 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 74400$ );  $236 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 28400$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}$  Ber. C 62,8 H 4,74% Gef. C 62,9 H 5,0%

6. *Direkte Synthese von VI*<sup>8)</sup>. 1,63 g N-Methylbenzthiazolon-methid werden in 50 ml Chloroform gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° zu 1,28 g Dimethylformamidchlorid (gelöst in 50 ml Chloroform) gegeben. Dann setzt man 30 ml 15-proz. Natronlauge zu und rührt  $1\frac{1}{2}$  Std. bei 20°. Aus dem Chloroformextrakt erhält man die nach Smp., Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit dem aus Versuch 5 isolierten Produkt identische Verbindung.

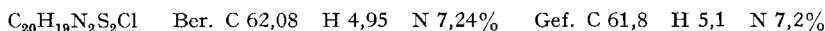
7. *Darstellung von Bis-[3-methyl-benzthiazol-(2)]-trimethincyaninchlorid (Thiazolpurpur, VII) aus dem Hemicyanin V und Methid II*. 0,5 g Hemicyanin V wird in 20 ml Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 0,32 g N-Methylbenzthiazolon-methid in 10 ml Alkohol gegeben. Das Gemisch wird 5 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend eingedampft. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Thiazolpurpur, dessen Smp. und Absorptionsspektrum im sichtbaren und infraroten Gebiet mit dem auf bekanntem Weg<sup>14)</sup> aus Dimethylbenzthiazoliumchlorid und Orthoameisensäureester hergestellten Präparat identisch ist.

8. *Direkte Darstellung von Thiazolpurpur (VII) aus Dimethylformamidchlorid und Methid II*. 4 g Dimethylformamidchlorid werden in 20 ml Chloroform gelöst und bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss langsam zu 10 g N-Methyl-benzthiazolon-methid in 40 ml Chloroform getropft. Es entsteht rasch eine rotviolette Fällung (9 g), die abgesaugt und aus Wasser/Aceton umkristallisiert wird. Smp. 247–249°. Die Verbindung erweist sich nach Smp. und IR.-Spektrum identisch mit der nach HAMER<sup>14)</sup> hergestellten Substanz.

9. *Darstellung von Bis-[3-methyl-benzthiazol-(2)]-ms-methyl-trimethincyaninchlorid (VIII)*. 0,87 g Dimethylacetamid wird unter Kühlung mit 1,53 g Phosphoroxychlorid zur Reaktion gebracht und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 3,2 g Methid II in 50 ml Chloroform gegeben, wobei augenblicklich Rotfärbung auftritt. Daneben entsteht ein farbloser, krist. Niederschlag. Nach beendetem Zutropfen wird 0,8 g Pyridin zugesetzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingedampft, mit 1N Salzsäure versetzt, nochmals eingedampft und aus Alkohol/Aceton

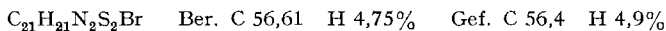
<sup>14)</sup> F. M. HAMER, J. chem. Soc. 1927, 2802.

mehrmals umkristallisiert. Man erhält ein violettes Produkt vom Smp. 226–228° (2,5 g). UV.-Spektrum (Alkohol)  $\lambda_{\max} = 560 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 140000$ ).



10. *Umsatz von Dimethylacetamidchlorid mit Methid II.* Verfährt man wie unter 9. beschrieben, wobei jedoch an Stelle des Phosphoroxchlorid-Adduktes eine äquivalente Menge Dimethylacetamidchlorid eingesetzt wird, so erhält man nicht näher untersuchte, farblose Reaktionsprodukte.

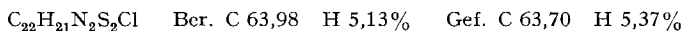
11. *Darstellung des Cyanins XI.* 2 g des vinylogen Amids IX werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0° mit Phosgen behandelt. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Äther versetzt, wobei das Amidchlorid X kristallin und quantitativ ausfällt. 0,9 g dieses Amidchlorids wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst und bei 20° zu einer Lösung von 0,6 g N-Methylbenzthiazolonmethid in 5 ml Methylenchlorid gegeben, wobei sofort eine intensive, violette Färbung auftritt. Nach einer Stunde (bei 20°) gibt man 0,3 g Pyridin zu und kocht 15 Std. unter Rückfluss. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumbromidlösung das Cyanin XI ausgefällt (0,9 g). Aus Alkohol/Aceton umkristallisiert: Smp. 223° (Zers.). UV.-Spektrum (Alkohol):  $\lambda_{\max} = 543 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 55600$ ).



12. *Darstellung von Bis-[3-methyl-benzthiazol-(2)]-pentamethincyaninchlorid (XVI).* 5 g  $\beta$ -Dimethylamino-acrolein XII werden in 50 ml Äther bei 0° mit Phosgen behandelt. Zur Entfernung von überschüssigem Phosgen wird der Äther vertrieben, der Rückstand in 60 ml Chloroform gelöst und bei 20° zu einer Lösung von 16 g N-Methylbenzthiazolon-methid in 50 ml Chloroform getropft. Es entsteht sofort eine blaugrüne Fällung, die nach Stehen über Nacht bei 20° abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird (10,2 g). Smp. 231–233°. UV.-Spektrum (Alkohol):  $\lambda_{\max} = 650 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 175000$ ).



13. *Darstellung von Bis-[3-methylbenzthiazolon-(2)]- $\gamma$ -methyl-pentamethincyaninchlorid (XVII).* 5,6 g  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -methyl-acrolein (XIII) werden in Äther gelöst und bei 0° mit Phosgen behandelt. Zur Entfernung von Phosgen treibt man den Äther ab. Der Rückstand wird in 80 ml Chloroform gelöst und langsam bei 20° zu einer Lösung von 17 g N-Methylbenzthiazolon-methid getropft. Es entsteht sofort eine blaugrüne Fällung, die nach Stehen über Nacht bei 20° abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird (14,3 g). Smp. 219–220°. UV.-Spektrum (Alkohol):  $\lambda_{\max} = 651 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 198000$ ).



14. *Darstellung von  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methyl-acrolein-acetal XVIII.* 12 g  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methyl-acrolein (XIII) werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0° mit Phosgen gesättigt. Das überschüssige Phosgen wird durch Stickstoff vertrieben, die das Amidchlorid XV enthaltende Lösung unter Rühren mit 14 g Natriumäthylat versetzt und während 15 Std. bei 20° gehalten. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Zur Charakterisierung werden 8 g des öligen Rohproduktes in 100 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Lösung von 20 g Dimethylbenzthiazoliumchlorid (IV) in 40 ml Dimethylformamid bei 20° unter Rühren getropft. Anschliessend erwärmt man 5 Std. auf 30°. Das kristallin ausfallende, blaugrüne Produkt ist in allen Eigenschaften identisch mit dem nach 13. dargestellten Farbstoff XVII.

#### SUMMARY

1. The reaction of dimethylformamide chloride with N-methylbenzothiazolone methide yields the hemicyanine 2-dimethylaminovinyl-3-methyl-benzothiazolium chloride. By alkaline hydrolysis of the hemicyanine, the vinylogous aldehyde is obtained. The hemicyanine forms the symmetric cyanine (Thiazole Purple) by reaction with a second molecule of the methide. The cyanine as well as the vinylogous aldehyde can also be obtained directly from the amide chloride by reaction with the methide.



2. Dimethylacetamide chloride does not react with the methide mentioned; cyanine formation is possible with the addition product of dimethylacetamide with  $\text{POCl}_3$ . A vinylogous acetamide chloride, however, yields a cyanine product. Dimethylaminoacroleine and its  $\alpha$ -methyl derivative form pentamethine derivatives.

3. The analogy of the infrared spectra of amide chlorides and amide acetals suggests that the amide acetals are predominantly ionized compounds.

Technische Abteilung des Farbdepartementes  
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (H.H.B. & E.J.)

Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich (H.Z.)

## 151. Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus einer neuen Synthese von 2-Chloranthrachinon

von G. Eigenmann, H. R. Rickenbacher und Hch. Zollinger

(12. V. 61)

Die in der Farbstoffchemie wichtigen Anthrachinonderivate werden entweder durch Substitution des Grundkörpers oder durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Synthese aus Phtalsäureanhydrid und Benzolderivaten gewonnen; daneben sind jedoch auch Verfahren bekannt, welche auf einer Dien-Synthese nach DIELS-ALDER beruhen. Zum Beispiel ist es möglich, Butadien, Isopren oder Chloropren an Naphtochinon anzulagern und das Addukt (1,4,4a,9a-Tetrahydroanthrachinon (1) und seine Derivate) durch Luftyoxidation in wässrig-alkalischer Lösung in Anthrachinon, 2-Methylantrachinon oder 2-Chloranthrachinon überzuführen<sup>1)</sup>. Während die Ausbeuten an Anthrachinon und 2-Methylantrachinon fast quantitativ sind, ist die Anlagerung von Chloropren an Naphtochinon durch die Polymerisationsfreudigkeit des Chloroprens erschwert<sup>2)</sup>. Wir haben uns daher mit andern Synthesemöglichkeiten von 2-Chloranthrachinon eingehender befasst.

Die Darstellung von 2-Chloranthrachinon durch Abspaltung von drei Molekeln Chlorwasserstoff aus 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-2,3,4a,9a-tetrachlor-anthrachinon (4) schien uns in diesem Fall in Betracht zu kommen und zeigte sich in der Folge auch als praktisch durchführbar<sup>3)</sup>.

Die Anlagerung von Butadien an Naphtochinon erfolgt glatt unter den von DIELS & ALDER<sup>4)</sup> beschriebenen Bedingungen. Das Addukt (1) kann weiter durch Kochen mit wässriger Eisen (III)-chlorid-Lösung zum stabilen 1,4-Dihydroanthrachinon (2)

<sup>1)</sup> Vgl. DRP. 498 360, I. G. FARBENINDUSTRIE.

<sup>2)</sup> L. A. HALL, J. Polymer Sci. 2, 542 (1947); L. FIESER & M. FIESER, Organic Chemistry, Boston 1950, Tabelle S. 333: Chloropren polymerisiert sich rund 700mal schneller als Isopren.

<sup>3)</sup> F. P. 1 209 537, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, 21. 9. 1959.

<sup>4)</sup> O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 110 (1928).