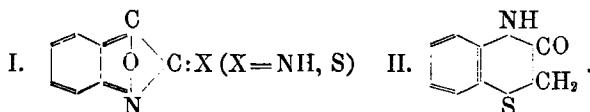


252. W. Herzog:  
Über Farbstoffderivate des Benzo-keto-dihydro-1.4-thiazins.

(Eingegangen am 24. Oktober 1919.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde an der Hand einiger eigens hierfür dargestellter Farbstoff-Abkömmlinge des Sulfazins<sup>2)</sup> der Beweis für die Richtigkeit der Claaß'schen Theorie zu erbringen getrachtet, daß nicht wie bisher angenommen, die Gruppe:  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$  sondern das chinoide Indogen I, als Chromophor der Farbstoffe der Indigoklasse anzusehen sei<sup>3)</sup>.

Diese Beweisführung ist nun in der folgenden Untersuchung auf ein verwandtes Ringgebilde, das Benzo-keto-dihydro-1.4-thiazin (II) ausgedehnt worden.



Dieses Ketothiazin ist erstmalig von Unger<sup>4)</sup> aus *o*-Amino-thiophenol und Brom-essigsäure synthetisiert worden. Infolge der mühseligen Darstellung des *o*-Amino-thiophenols war es zu begrüßen, als Claaß<sup>5)</sup> ein weit einfacheres und bessere Ausbeuten ergebendes Verfahren, ausgehend von dem leicht beschaffbaren *o*-Chlor-nitro-benzol, über das *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid<sup>6)</sup> und die *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure publizierte.

Das Benzo-keto-dihydro-1.4-thiazin mußte auf den ersten Blick von erheblichem Interesse für den Farben-Chemiker sein, da es einerseits die beiden Auxochrome NH und S des Indigoblaus und Thio-indigorots, andererseits eine durch den Einfluß der benachbarten negativen Carbonylgruppe vermutlich stark aktivierte Methylengruppe enthielt, welch letztere die Verbindung befähigen mußte, mit den Keto-aniliden der Indoxyl-, bzw. Oxy-thionaphthen-Reihe unter Abspaltung von Anilin zu indigoiden Farbstoffen zusammenzutreten:

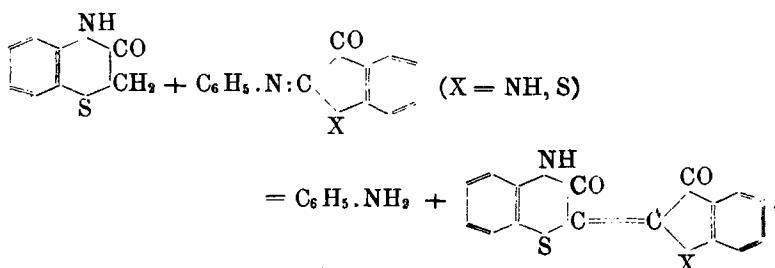
<sup>1)</sup> W. Herzog, B. 51, 516 [1918].

<sup>2)</sup> Claaß, B. 45, 749 [1912].

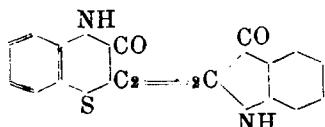
<sup>3)</sup> Claaß, B. 49, 2079 [1916].

<sup>4)</sup> Unger, B. 30, 607, 2393 [1897].

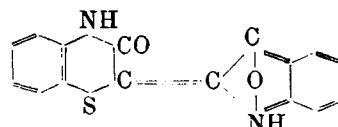
<sup>5)</sup> Th. Wohlfarth, J. pr. [2] 66, 551 [1902] und C. J. Blankma, C. 1900, II. 51.



Die Synthese gelang denn auch auf dem angedeuteten Wege. Es wurden so der 2-(Benzo-dihydro-1,4-thiazin)-2-(indol)-in-

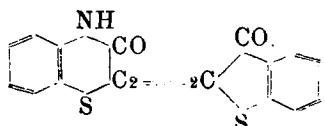


III.

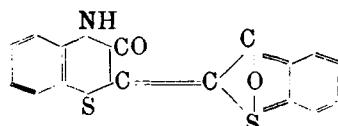


IV.

dig o<sup>1</sup>) bzw. nach der Claaßschen Theorie (III. bzw. IV.), aus dem Keto-thiazin und  $\alpha$ -Istin-anilid<sup>2</sup>), der 2-(Benzo-dihydro-1,4-thiazin)-2-(thionaphthen)-indigo (V. bzw. VI.) aus dem

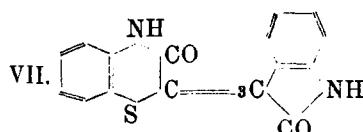


V.



VI.

Thiazin und Thionaphthenechinon-anilid<sup>3</sup>) und der dem ersten Farbstoff isomere 2-(Benzo-dihydro-1,4-thiazin)-3-(indol)-indigo (VII.)



aus dem Keto-thiazin und  $\beta$ -Isatin-anilid (3-Phenylamino-2-keto-*ps*-indol)<sup>4</sup>) dargestellt.

<sup>1</sup>) Die Namensgebung erfolgte unter Berücksichtigung der Friedländer-Jacobsonschen Nomenklatur, Mon. 1908, 119.

<sup>2</sup>) Für die Überlassung von  $\alpha$ -Isatin-anilid bin ich der Fa. Geigy, Basel, zu besonderem Danke verpflichtet.

<sup>3</sup>) P. Friedländer, B. 41, 232 [1908].

<sup>4</sup>) Engelhardt, Jahrs-Ber. über d. Fortschritte d. Chemie 1855, 541. — Vgl. B. 43, 1376/86 [1910].

Die so synthetisierten Farbstoffe enthalten also nicht nur die im Sinne der alten Auffassung Farbstoff-Charakter verleihende Gruppe:  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ , sondern im linksstehenden Molekularkomplex stets

auch die Auxochrome NH und S des Indigoblaus und Thioindigorots, und von diesen eines (S) in derselben Lage zum Chromogen, wie im Thioindigorot. Von diesen Farbstoffen war demnach mit einiger Sicherheit vorauszusehen, daß sie dem Thioindigorot näherstehen würden als dem Indigblau, sie hätten weitere wertvolle tinktorielle Eigenschaften aufweisen müssen. Tatsächlich aber stehen diese Thiazinindigos erheblich hinter dem Indigblau und Thioindigorot zurück. Nicht nur daß ihre Farbe meist stark erhöht ist (zu gelbrot bzw. orange), sind auch die Beziehungen zur Faser außerordentlich viel schwächer, als sie auf Grund ihrer Konstitution hätten erwartet werden können.

Dieses Ergebnis erscheint nun nach Claaß leicht verständlich, da im Molekularkomplex des Benzo-keto-dihydro-1.4-thiazins eine chinoide Konstellation so gut wie ausgeschlossen erscheint. Was also den dargestellten Farbstoffen lediglich Farbstoff-Charakter verleiht, ist, neben dem relativ geringen Einfluß der Auxochrome NH und S und des Chromogens  $-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$  das bloß einmal vorkommende chinoide Indogen (I.), wodurch deren tinktorielle Minderwertigkeit gegenüber dem Indigblau und Thioindigorot, welche dieses Indogen doppelt enthalten, restlos erklärt erscheint.

#### Versuche.

##### 2-(Benzo-dihydro-1.4-thiazin)-2-(indol)-indigo (III. bzw. IV.).

Die Kupplung des Keto-dihydrothiazins in Essigsäure-anhydrid vorzunehmen mißlang, auch bei noch so langer Dauer des Erhitzens. Auch der zweite Weg über das Isatinchlorid (aus Phosphorpentachlorid und Isatin in Benzol) führte nicht zum Ziele. Die Synthese gelang schließlich unter folgenden Bedingungen:

Äquimolekulare Mengen beider Komponenten (1.65 g Benzo-keto-dihydrothiazin und 2.22 g  $\alpha$ -Isatin-anilid) wurden in 10—12 g eines sehr hoch siedenden Lösungsmittels (benzoësaures Äthyl) einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die vorerst dunkelweinrote Lösung hat dann nach rotviolett umgeschlagen. Der nach dem Erkalten auskristallisierte Farbstoff wird mit warmem Holzgeist und dann mit Äther gewaschen und aus wenig Pyridin oder benzoësaurem Äthyl umkristallisiert; matt metallisch glänzende Nadeln von braunvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau-

violett und wird beim Verdünnen zunächst rot; schließlich fällt der Farbstoff in blauroten Flocken wieder aus. Die Farbe der schwefelsauren Lösung schlägt beim Erwärmen nach schmutzig-weinrot um, offenbar unter Sulfurierung, da mit Wasser keine Fällung mehr erfolgt. Ähnlich sind die Färbungen in rauchender Schwefelsäure, bei der jedoch schon in der Kälte eine wasserlösliche Sulfonsäure entsteht. Beim trocknen Erhitzen schmilzt der Farbstoff unter geringgradiger Zersetzung (Schmelzpunkt über 300°) und verwandelt sich dann in einen gelbroten Dampf. Von kochenden verdünnten Alkalien wird die Verbindung ein wenig, von heißer Sodalösung nicht angegriffen. Aus der mit Alkali und Hydrosulfit bei gelinder Wärme (70–80°) resultierenden grünlichgelben Küpe vergrünt der Farbstoff leicht mit violetter Blume. Baumwolle wird in blauvioletten, Schafwolle, zu welcher der Farbstoff eine etwas größere Beziehung aufweist, in rotvioletten Nuancen angefärbt. Die Färbungen sind wohl ziemlich echt, aber stumpf. Der Farbstoff ist wenig löslich in den niedrigeren, leicht dagegen in den höher siedenden organischen Solvenzien.

0.0632 g Sbst.: 0.1507 g CO<sub>2</sub>, 0.0206 g H<sub>2</sub>O (Mikroanalyse). — 0.4285 g Sbst.: 0.3467 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 65.27, H 3.43, S 10.90.

Gef. » 65.01, » 3.65, » 11.12.

2-(Benzo-dihydro-1,4-thiazin)-2-(thionaphthen)-indigo  
(V. bzw. VI.).

Der Farbstoff wurde in analoger Weise erhalten durch ca. einstündiges Erhitzen unter Rückfluß von äquimolaren Mengen des Thionaphthenchinon-anilids (2.39 g) und des Keto thiazins (1.65 g) in wenig Acetanhydrid (12 g).

Die anfangs gelbrote Lösung vertieft sich bald nach rot, und es erfolgt Stoßen unter Krystallausscheidung. Die Reaktion, in diesem Medium jedenfalls, ist unvollständig, denn nach dem Erkalten ist neben dem Farbstoff auch ein nicht unerheblicher Teil (1 g) des Thionaphthenchinon-anilids auskrystallisiert (ca. 1 g). Daran vermag auch mehrstündigtes Erhitzen nichts zu ändern. Die Krystallmasse wird zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht, mit Äther gewaschen und ist dann analysenrein. Eventuell kann man noch aus Pyridin, Anilin oder Nitro-benzol umkrystallisieren. Seidenglänzende, gelbstichigrote, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°. Aus der violetten Lösung in konz. Schwefelsäure wird der Farbstoff durch Wasser wieder in gelbroten Flocken gefällt. Diese Lösung wird beim Erwärmen rotviolett, wobei sich eine in Wasser lösliche Sulfonsäure gebildet hat. Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte mit blauvioletter Farbe gleichfalls zu einer wasserlöslichen Sulfonsäure. Die anhydrid-

haltige Lösung wird beim Erwärmen weinrot. Beim trockenen Erhitzen sublimiert der Farbstoff. Heiße verdünnte Sodalösung ist fast ohne Einwirkung. Von kochenden verdünnten Alkalien wird der Farbstoff ein wenig angegriffen. In sehr fein verteilem Zustande (Wasserfällung aus schwefelsaurer Lösung) geht er mit Alkali und Hydrosulfit bei 60—70° langsam in Lösung. Die gelbe Küpe vergrünt fraisefarbig. Die Beziehung zur Textilfaser ist gering.

0.3827 g Sbst.: 0.8627 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.3259 g Sbst.: 0.4967 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 61.69, H 2.92, S 20.60.  
Gef. ▶ 61.48, ▶ 3.14, ▶ 20.93.

2-(Benzo-dihydro-1,4-thiazin)-3-(indol)-indigo (VII).

1.65 g Benzo-keto-dihydrothiazin und 2.22 g  $\beta$ -Isatin-anilid in 15 g Essigsäure-anhydrid, werden in 2—3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der anfangs gelben Lösung geht über gelbrot nach bräunlichrot. Auch hier ist die Reaktion unvollständig. Nach dem Erkalten wird der auskristallisierte Farbstoff mit heißem Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Seidenglänzende, orangerote Nadeln, welche gegen 270° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. Beim Verdünnen derselben fällt der Farbstoff in bräunlichgelben Flocken wieder aus. Die schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen bräunlichrot (Sulfurierung). Die blaustichig kirschrote Lösung in rauchender Schwefelsäure enthält den Farbstoff gleichfalls als Sulfonsäure. Die Farbe dieser Lösung schlägt beim Erwärmen nach rötlichbraun um. Verdünnte kochende Sodalösung ist ohne Einwirkung. Ebenso kalte verdünnte Natronlauge. Heiße Lauge zersetzt allmählich. Sublimiert beim trocknen Erhitzen unter Bildung gelblich-roter Dämpfe. In fein verteilem Zustande (Wasserfällung aus schwefelsaurer Lösung) gibt der Farbstoff bei gelinder Wärme (60—70°) eine rötlichgelbe Hydrosulfit-Küpe, aus welcher er schwach-gelbrot vergrünt. Der Farbstoff-Charakter ist stark herabgemindert, da wegen der Indirubin-Stellung eine chinoide Konstellation im rechts-seitigen Molekülkomplex ausgeschlossen ist. Die Beziehung zur Textilfaser ist demnach sehr gering.

0.3518 g Sbst.: 0.8382 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O. — 0.3107 g Sbst.: 0.2529 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.. Ber. C 65.27, H 3.43, S 10.90.  
Gef. ▶ 64.98, ▶ 3.54, ▶ 11.18.

Die Arbeiten sollen weiter geführt werden.

Wien, Oktober 1919. Wissenschaftl. Laboratorium der Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak G. m. b. H.