

7.120, 8.402 mg Sbst.: 4.705, 5.485 mg BaSO₄. — 25.430, 24.984 mg Sbst.: 5.219, 5.082 mg Na₂SO₄.

C₁₈H₃₅.SO₃Na (354.33). Ber. S 9.05, Na 6.49. Gef. S 9.07, 8.96, Na 6.64, 6.59.

Gibt mit Wasser eine stark schäumende seifige Lösung.

Oleyl-sulfonamid (XXIII).

7 g bei 140° im Vak. getrocknetes oleyl-sulfonsaures Natrium werden in 100 ccm absol. Toluol mit 5 g Phosphoroxychlorid versetzt und anschließend 2 Stdn. im Ölbad auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom gallertigen Niederschlag abgesaugt und dieser mit Äther ausgewaschen; die vereinigten Filtrate werden im Vak. eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Petroläther (50°) aufgenommen, mit Kohle so lange gekocht, bis das Filtrat farblos ist. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird in 200 ccm 15-proz. wäßr. Ammoniak-Lösung eingerührt und nach 24 Stdn. zentrifugiert. Das Rohprodukt wird zunächst einmal aus Aceton, dann aus Eisessig umkrystallisiert (Nachspülen mit eiskaltem Aceton). Der farblose Stoff schmilzt nach dem Trocknen im Vak. über P₂O₅ bei 88°. Ausb. 2.4 g.

3.920, 3.990 mg Sbst.: 9.38, 9.52 mg CO₂, 3.94, 3.95 mg H₂O. — 5.527 mg Sbst.: 3.950 mg BaSO₄. — 5.733 mg Sbst.: 0.207 ccm N (24°, 749 mm).

C₁₈H₃₇O₂NS (331.36). Ber. C 65.19, H 11.25, N 4.23, S 9.68.

Gef. „ 65.30, 65.11, „ 11.25, 11.08, „ 4.09, „ 9.81.

In der Kälte löslich in Chloroform, Pyridin, Essigester, in der Wärme in Äther, Aceton, Benzol, Äthanol, Olivenöl, Formamid, unlöslich in Wasser. Krystallisiert aus Aceton (bei tieferer Temperatur), Methanol oder am besten aus Eisessig.

122. Walter Dieterle:

Darstellung und Umsetzungen von 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol.

[Aus d. Sensibilisier.-Laborat. d. I. G. Farbenindustrie A.-G.,

Filmfabrik Wolfen (Kr. Bitterfeld).]

(Eingegangen am 9. Mai 1942.)

Das 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol (I) ist erstmals von W. Zeh¹⁾ dargestellt worden. Über die Eigenschaften der Base ist in der betreffenden Patentschrift nur wenig ausgesagt; es wird der Sdp.₁₀ 130—160° angegeben und mitgeteilt, daß die Base zur Herstellung von wertvollen Cyanin-Farbstoffen anwendbar ist.

Es ist nun gelungen, ein neues einfaches Darstellungsverfahren zu finden, das mit guter Ausbeute unmittelbar zu einem sehr reinen Produkt führt.

Wie gefunden wurde, läßt sich die Diacetyl-Verbindung des 2-Aminocyclohexanols (III) mit Phosphorpentasulfid in einfacher Reaktion zum 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol umsetzen²⁾. Das 2-Aminocyclohexanol (II) läßt sich verhältnismäßig bequem nach A. E. Osterberg und E. C. Kendall³⁾ gewinnen:

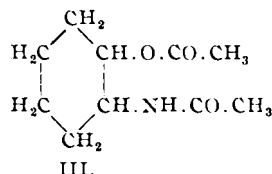
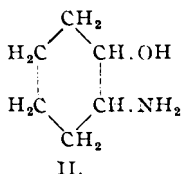
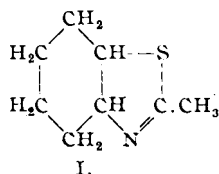
Cyclohexanol → Cyclohexen → 2-Chlor-cyclohexanol → 2-Amino-cyclohexanol.

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 670968 (C. 1939 I, 2876).

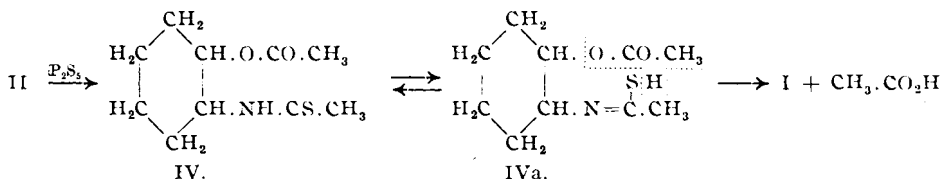
²⁾ Dtsch. Anmeld. I 70947 vom 24. 11. 41 (W. Dieterle u. I. G. Farbenindustrie A.-G.).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 42 II, 2620 [1920].

Die Diacetyl-Verbindung III ist mit nahezu quantitativer Ausbeute durch Acetylieren von II mit überschüssigem Essigsäureanhydrid darstellbar und ausgezeichnet krystallisiert.



Mischt man diese Diacetyl-Verbindung innig mit Phosphorpentasulfid⁴⁾ und erwärmt im Flüssigkeitsbad, so tritt eine heftige Reaktion ein: Unter Austritt von Essigsäure und unter Ringschluß bildet sich 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol (I). Die Umsetzung tritt auch ein, wenn in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. Xylol, erwärmt wird. Wahrscheinlich wird vor dem Ringschluß das Sauerstoffatom des am Stickstoff befindlichen Acetylrestes durch Schwefel ersetzt (IV):



Nach Umlagerung zur tautomeren Verbindung IVa vollzieht sich der Ringschluß.

Die Isolierung der Base erfolgt am zweckmäßigsten durch Wasserdampf-Destillation. Durch anschließende Vakuum-Destillation erhält man ein Produkt von vorzüglicher Reinheit. Der Siedepunkt liegt ganz erheblich tiefer als bisher¹⁾ angegeben, nämlich bei 88—90°/9 mm.

Beschreibung der Versuche.

Diacetyl-2-amino-cyclohexanol (III): 20 g II werden im Fraktionierkolben tropfenweise mit 20 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt eine heftige Reaktion auf; durch Umschwenken des Kolbens und Anblasen mit Luft sorgt man für leichte Abkühlung. Sodann werden noch 30 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Der Ansatz wird 5 Min. auf freier Flamme gekocht und dann im Ölbad der Vakuum-Destillation unterworfen. Zunächst gehen Eisessig und das überschüssige Anhydrid über; bei 171—172°/10 mm siedet die Diacetyl-Verbindung III sehr konstant. Das Ablaufrohr wird mit der Bunsen-Flamme warm gehalten, damit ein Zukrystallisieren verhindert wird. Das überdestillierte Rohprodukt bildet eine harte, nahezu farblose Krystallmasse, die noch schwach nach Essigsäureanhydrid riecht. Reinigung durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 95 Tln. Methyl-

⁴⁾ Das Phosphorpentasulfid (z. B. von Schuchardt, Görlitz) muß feinst gepulvert und vollständig trocken sein.

isoheptan⁵⁾ und 5 Tln. Butanol oder Propanol. Statt Methylisoheptan kann Benzin vom Sdp. 90—120° verwendet werden. Schneeweißes Krystallpulver. Schmp. scharf bei 115°. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform; wenig löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

2-Methyl-hexahydrobenzthiazol (I): 5 g Diacetyl-Verbindung III und 4 g Phosphorpentasulfid werden in einem Reagensglas von etwa 25 mm Weite innig gemischt und im Ölbad von 120° unter Rühren erwärmt, bis die Diacetyl-Verbindung eben geschmolzen ist; nun wird der Ansatz in ein Ölbad von 140° übergeführt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein (Schäumen und Bräunung). Man beläßt noch 2 Min. im Ölbad, läßt dann an der Luft abkühlen und versetzt mit etwa 50 ccm 10-proz. Natronlauge. Durch Erwärmen im Wasserbad zerfällt die Reaktionsmasse allmählich, man erhält eine nahezu klare bräunliche Flüssigkeit, in welcher Öltröpfchen schwimmen. Die Flüssigkeit muß stets alkalisch sein. Eine größere Anzahl solcher Ansätze wird vereinigt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol geht sehr lebhaft als nahezu farbloses Öl über. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, mit einigen Tropfen konz. Natronlauge versetzt und dann ausgeäthert; die äther. Lösung wird mit Pottasche und Kochsalz getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird im Vak. destilliert. Ausb. aus 50 g Diacetyl-Verbindung: 15 g Base. Sdp., 88—90°.

Die reine Base ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, aromatischem Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in verd. Mineralsäuren, z. B. 5-proz. Salzsäure. Aus der mineral-sauren Lösung wird durch Alkaliferrocyanid das schwerlösliche Ferrocyanid von fast weißer Farbe ausgefällt, welches durch Alkali wieder zerlegt werden kann. Die Base lagert leicht Alkyljodid, Dialkylsulfat, *p*-Toluolsulfonsäurealkylester an. Die Jodalkylate sind gut krystallisiert zu erhalten.

Jodäthylat: 0.1 Mol. Base und 0.1 Mol. + 10% Überschuß Äthyljodid werden am Rückflußkühler 4 Stdn. gekocht. Der Ansatz ist nach dieser Zeit zu einer harten, bräunlichgelben Masse erstarrt; nach Zerkleinern und Verreiben mit eiskaltem absol. Aceton wird ein nahezu weißes Pulver erhalten. Schmp. 117—119°. Die Schwefelbestimmung ergab 10.13% S (ber. 10.03% S).

Jodmethylat: 0.1 Mol. Base und 0.1 Mol. + 10% Überschuß Methyljodid werden in einem starkwandigen Reagensglas im Ölbad 10 Min. auf etwa 40°, dann 2 Stdn. unter Rückfluß auf 80° erwärmt. Der Ansatz erstarrt zu einer steinharten hellgelben Masse. Durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol wird ein rein weißes Krystallpulver erhalten. Schmp. scharf 167°.

Die Methylgruppe der Quartärsalze ist außerordentlich reaktionsfähig; sie kondensiert nach den in der Chemie der Polymethin-Farbstoffe üblichen Verfahren⁶⁾. Wie vorausszusehen, verhalten sich die Polymethin-Farbstoffe

⁵⁾ I. G.-Produkt.

⁶⁾ Betr. die Kondensationsverfahren muß auf die einschlägige Literatur, vor allem die Patentliteratur, verwiesen werden. W. Dieterle, Der Anteil der deutschen Teerfarben-Industrie am Ausbau und an der Weiterentwicklung der Entdeckung W. Vogels (Veröffentlichungen des Wiss. Zentral-Laborat. der fotogr. Abteil. Agfa, Bd. VI [1939], 1; J. Götze u. H. Socher, Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyanin-Farbstoffe (Beih. Z. Ver. dtsh. Chemiker, Angew. Chem., Chem. Fabrik Nr. 40 [1940]).

aus dem Hexahydrobenzthiazolring spektral ähnlich denen aus dem Thiazolinring⁷⁾. Nachstehende Tafel zeigt die Absorptions-Maxima der Farbstoff-Jodäthylate in Methanol für die verschiedenen Kettenlängen⁶⁾.

Tafel.

Absorptionsmaxima einiger Polymethin-Farbstoffe aus Thiazolin und Hexahydrobenzthiazol verschiedener Kettenlängen in Å (Methanol).

Verbindung	Trimethin- cyanin	Pentamethin- cyanin	Heptamethin- cyanin
Thiazolin	4500	5450	6500
Hexahydrobenzthiazol	4550	5550	6640

Selbstverständlich können auch unsymmetrische Farbstoffe mit dem Hexahydrobenzthiazolring aufgebaut werden. An dieser Stelle sollen lediglich 2 wichtige Farbstoff-Zwischenprodukte beschrieben werden.

„Zwischenprodukt“ mit Phenylimino-tetrahydrochinolyl-(1)-methan (V).

10 g 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol-jodäthylat und 10 g Phenylimino-tetrahydrochinolyl-(1)-methan („Phenyltetrahydrochinolylformamidin“⁸⁾) (VI) werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 40 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und langsam im Ölbad auf etwa 100° erwärmt, bis eine klare, tiefgelbe Lösung entstanden ist. Sodann wird etwas stärker erwärmt, bis eine leichte Reaktion einsetzt und schließlich noch 1 Min. gekocht. Man kühlt in Eiswasser, versetzt mit 200 ccm eiskaltem Äther und reibt in der Kälte längere Zeit mit dem Glasstab, bis Krystallisation einsetzt. Man läßt noch 24 Stdn. in der Kälte stehen und saugt dann den entstandenen gelben Krystallbrei ab. Schließlich wird aus sehr wenig Propanol umkrystallisiert. Das reine Produkt ist ein hellgelbes Pulver, leicht löslich in Alkoholen; die Lösung ist blaßgelb und absorbiert kräftig im Ultraviolett und im äußersten Violett. Ausb. 9–10 g. Schmp. 182°.

„ω-Aldehyd“ (VII)⁹⁾.

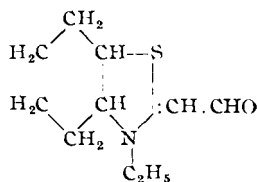
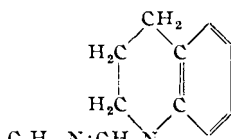
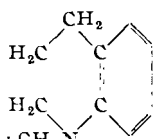
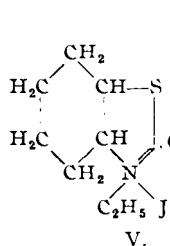
5 g „Zwischenprodukt“ V werden in 20 ccm warmem Methanol gelöst, die Lösung wird mit 10 ccm 5-proz. wäßr. Natronlauge tropfenweise versetzt. Schließlich gibt man tropfenweise noch so lange 1-proz. Natronlauge zu, bis eine Probe der warmen Lösung bleibende Alkalität gegen Phenolphthalein aufweist. Nunmehr wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und das abgespaltene Tetrahydrochinolin mit Wasserdampf abdestilliert. Der als gelbliches Öl zurückgebliebene ω-Aldehyd wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Pottasche + Natriumsulfat getrocknet und mit wenig Kohle entfärbt. Sodann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Aldehyd hinterbleibt als helles Öl, welches bei Raumtemperatur nur langsam krystallisiert. Durch Impfen läßt sich die Krystallisation beschleunigen;

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 681505 (C. 1939 II, 4648); Dtsch. Reichs-Pat. 703216 (C. 1941 I, 3623) (Kodak-Aktiengesellschaft).

⁸⁾ Über Darstellung von „Phenyltetrahydrochinolylformamidin“ s. Dtsch. Anm. I 60120 (30. 12. 37); Franz. Pat. 848200 (C. 1940 I, 2717).

⁹⁾ Der Name „ω-Aldehyd“ ist aus der Patent-Literatur übernommen.

in einer Kältemischung erstarrt das Öl nach kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen von blaßgelber Farbe. Der Aldehyd ist äußerst reaktionsfähig; er kondensiert mit Stoffen mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe in Gegenwart von Pyridin und Essigsäureanhydrid schon bei Raumtemperatur fast augenblicklich unter Wasserabspaltung. Selbstverständlich tritt auch mit aromatischen primären und sekundären Mono- wie Polyaminen in Gegenwart von Säure augenblicklich Kondensation zu hellgelben Farbstoffen ein.



Über die aus dem 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol zu gewinnenden Polymethin-Farbstoffe soll später an anderer Stelle berichtet werden.

123. Karl Freudenberg und Erwin Plankenhorn: Über Essigsäure-Lignin*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Mai 1942.)

Bekanntlich kann das Lignin aus dem Holz durch zahlreiche organische Lösungsmittel entfernt werden. Wenn keine allzu hohe Temperatur angewendet werden soll, muß dabei stets eine geringe Menge Säure anwesend sein, die entweder zugesetzt wird oder sich aus dem Lösungsmittel (z. B. Glykolchlorhydrin) entwickelt. Das läßt auf die Hydrolyse oder Alkoholyse einer Bindung zwischen Lignin und den übrigen Holzbestandteilen schließen. Wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen ausgeführt wird, wie z. B. bei der Extraktion des Lignins mit wäßrigen Alkoholen nach Th. Kleinert und K. v. Tayenthal¹⁾, so bricht diese Bindung wohl auch ohne Säuren auf, oder es genügen die hierbei aus dem Holz entstehenden niederen Fettsäuren.

*) 50. Mitteil. über Lignin v. K. Freudenberg u. Mitarbb.; 49. Mitteil.: Th. Ploetz, Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 380 [1941]; 48. Mitteil.: K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, B. **74**, 1879 [1941]; 47. Mitteil.: W. Lautsch, Brennstoffchem. **22**, 265 [1941]; 46. Mitteil.: K. Freudenberg u. L. Acker, B. **74**, 1400 [1941]; 45. Mitteil.: W. Lautsch, Cellulosechem. **19**, 69 [1941].

¹⁾ Österr. Pat. 124738 (C. **1931** II, 4117); Dtsch. Reichs-Pat. 532741 (C. **1931** II, 2808); Angew. Chem. **44**, 788 [1931]; weitere Literatur bei F. Schütz u. W. Knackstedt, Cellulosechem. **20**, 15 [1942].