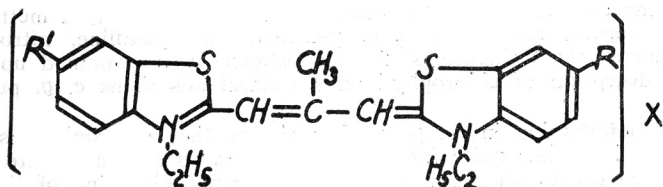


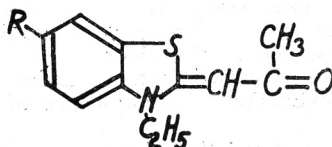
## O nekim halogenom supstituiranim karbocijaninskim bojama

N. BREGANT

Uvođenje halogena u molekulu cijaninskih boja opisao je Moudgill<sup>1)</sup> kod nekih kinolinskih derivata, a König, Seidel i Stümer<sup>2)</sup> odnosno Beilenson i Hamer<sup>3)</sup> priredili su neke halogenom supstituirane derivate tiakarbocijanina tipa (I).



- I. (R = R' = Cl; X = J)  
 II. (R = Cl; R' = H; X = J)  
 III. (R = R' = Cl; X = Br)



IV.

Kako nema u literaturi podataka za sintezu tiakarbocijaninu I analognog monohalogenderivata II, priopćuje se ovdje priprava još neopisanog 2-acetil-metilen-3-etil-6-klorbenzotiazola IV i kondenzacija toga spoja sa 2-metil-3-etilbenzotiazolinium jodidom, kojom se dobiva traženi karbocijanin 5-klor-8-metil-2,2'-di-etil-tiakarbocijanin jodid II. Zbog jako izražene mezomerije karbocijaninskih boja može se očekivati, da se karbocijaninski kation II može dobiti isto tako kondenzacijom 2-acetil-metilen-3-etilbenzotiazola sa 6-klor-2-metil-3-etil-benzotiazolinium jodidom. Za ovu sintezu potrebni 6-klor-2-metil-3-etil-benzotiazol priredjen je iz reakcionog produkta anilinklorhidrata i sumpormonoklorida (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>4)</sup> preko natrijeva-m-klor-o-amino-tiofenolata s anhidridom octene kiseline<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Moudgill, J. chem. Soc., 1922, 1509.

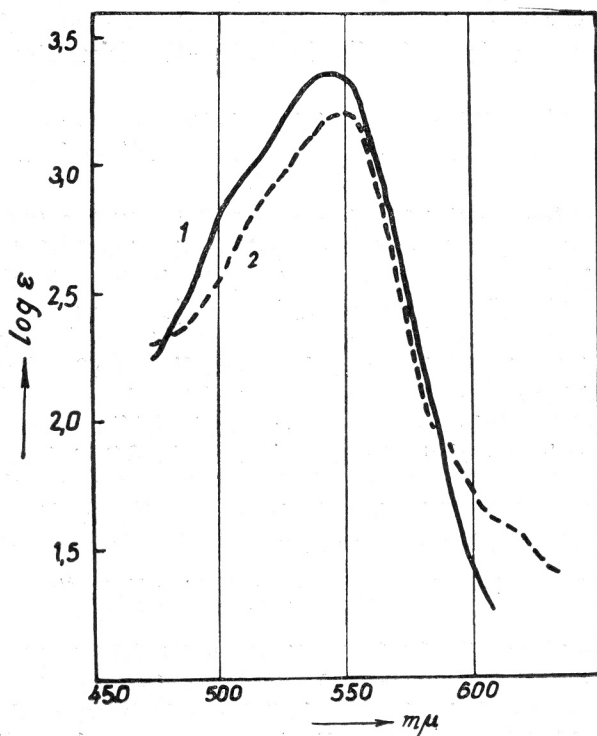
<sup>2)</sup> König, Seidel i Stümer, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 61 (1928) 2065.

<sup>3)</sup> Beilenson i Hamer, J. chem. Soc., 1936, 1225.

<sup>4)</sup> C. 1922, II., 265; D. R. P. 360 690; 367.344. U eksperimentalnom dijelu je opisan razrađeni laboratorijski postupak za pripravu ovog produkta.

Na taj način dobiven karbocijanin II pokazuje apsorpcioni maksimum kod  $545 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,4$  0,25 mg/100 g otopina u 96% etanolu.

Prirèden je osim toga nešto izmijenjenim postupkom i od Beilenson-a i Hamer-a<sup>3)</sup> već opisani 5,5'-diklor-8-metil-2,2'-dietilkarbocijaninjodid (I.) i još neopisani bromid III. Bromid III pokazuje apsorpcioni maksimum kod  $550 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,2$ , 0,25 mg/100 g. otopina u 96% etanolu.



Sl. 1.

- (1) 5-klor - 8 - metil - 2,2' - dietiltiakarbocijaninjodid, 0,25 mg/100 g otopina u 96% etanolu.  
5-chloro-8-methyl-2,2'-diethylthiacarbocyanine iodide, 0,25 mg/100 g. solution in 96% ethanol.
- - - (2) 5,5'-diklor-8-metil-2,2' dietilkarbocijaninbromid, 0,25 mg/100 g otopina u 96% etanolu.  
5,5 dichloro-8-methyl-2,2'-diethylthiacarbocyanine bromide, 0,25 mg/100 g. solution in 96% ethanol.

Ovaj je rad izveden u Kemijskom institutu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, a objavljuje se po dozvoli direktora Instituta za industrijska istraživanja.

Zahvaljujem se prof. L. Filipoviću za izvršene mikroanalze, prof. K. Balenoviću za savjete tokom rada, a S. Straussu od Instituta za industrijska istraživanja za izvršena spektralno-fotometrijska mjerenja.

#### EKSPERIMENTALNI DIO\*)

6-klor-2-metil-benzotiazol (a). Preparacija izvršena je prema Königu<sup>1</sup> i suradnicima (2), iz reakcionog produkta anilinklorhidrata sa  $S_2Cl_2$ .

\*) Tališta su nekorigirana.

*Reakcioni produkt anilinklorhidrata i S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* (4). U okruglu tikvicu sa 3 grla od 1 litre, sa lijevkom za dokapavanje, povratnim hladilom, i mehaničkom mješalicom, stavi se 64,8 g (0,5 mola) sasvim suhog anilinklorhidrata, i dokapava se tokom jednog sata uz miješanje 120,5 ml (1,5 mola) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Temperatura reakcione smjese treba da je za to vrijeme između 50° i 70°. Nakon što je dodan sav S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reakciona se smjesa grije još najmanje 1/2 sata na 70°, dok više ne pokazuje pozitivnu izonitrilnu reakciju, filtrira se i pere sa 80—100 ml toluola. Tamno-smeđi, amorfni reakcioni produkt suši se u vakuumu vodene sisaljke kod 30°—40°. Iskorištenje je 90—95% teor.

*6-klor-2-metil-3-etil-benzotiazolinium jodid (b)*. Preparacija izvršena je prema Beilenson-u i Hamer-u (3). Kristalizacijom iz metanola dobiva se 60% teor. kvarterne soli sa T. t.: 235°.

*2-acetil-metilen-3-etil-6-klor-benzotiazol (IV)*, 13,4 g (0,04 mola) kvarterne soli (b) otopljeno je u 100 ml suhog piridina kod 100°. Otopini se dodaje zatim kod 60° postepeno, unutar 15 minuta, 5,6 ml = 6,2 g (0,08 mola) acetilklorida. Reakciona se smjesa grije na povratnom hladilu sa CaCl<sub>2</sub> cijevi 12 sati (temperatura kupelji 100—110°). Iza toga se vakuum destilacijom odstrani piridin, ostatak suspendira u 80 ml vode, zaluzi sa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i ekstrahira sa eterom. Eterski ekstrakt suši se sa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 45 minuta. Destilacijom odstranjuje se eter, a preostali piridin vakuum destilacijom i sušenjem u vakuumu eksikatoru. Dobiveno je 8,2 g tamno-smeđeg kristaliničnog ostatka (79,15% teor.). T. t.: 134—136°. Prekristaliziran iz abs. etanola T. t.: 147°. Iskorištenje je 40,3%. Za analizu je tvar kristalizirana iz abs. etanola i sušena u vakuumu kod 0,036 mm Hg na 100° 5 sati.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O N S Cl (253,744) Rač.: C 56,80 H 4,77%  
Nađ.: C 56,85 H 4,64%

*5-klor-8-metil-2,2-dietiltiakarbocijanin jodid (II)*, 3 g 2-metil-3-etilbenzotiazolinium jodida (0,0098 mola) otopljeno je u vrućem acetanhidridu (22 ml) i grijano sa ekvimolarnom količinom (2,48 g) spoja IV jedan sat na povratnom hladilu sa CaCl<sub>2</sub> cijevi (temperatura kupelji 160°). Nakon hlađenja filtrirana se boja ispere eterom i suši na 90°. Dobiveno je 26,5% teor. T. t.: 268°. Prekristalizirana iz metanola T. t.: 284°. Iskorištenje je 16,3% teor. Za analizu je tvar kristalizirana iz abs. metanola i sušena u vakuumu kod 100° 5 sati.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J Cl (540,909) C 48,85 H 4,10%  
Nađ.: C 48,90 H 4,11%

*5,5'-diklor-8-metil-2,2'-dietiltiakarbocijanin bromid (III)*. Ekvimolarne količine potpuno čistoga 6-klor-2-metil-benzotiazola i etilnog estera p-toluol sulfonske kiseline griju se u zataljenoj cijevi 6 sati na 120°. Nastala kvarterna sol 6-klor-2-metil-3-etil-benzotiazolinium-p-toluolsulfonat dovoljno je čista za pripravu III.

15%-na otopina 6-klor-2-metil-3-etilbenzotiazolinium-p-toluol-sulfonata u bezvodnom piridinu grijana je 1 sat na povratnom hladilu sa 2 mola etilnog estera ortoocetene kiseline. Još vrućoj reakcionoj smjesi doda se dvostruki volumen 40%-ne vodene otopine amonijeva bromida i sve ulije

u deseterostruku količinu vode. Nakon stajanja 12 sati kod 0°, nastali talog se filtrira, suši i kristalizira iz metanola. Iskorištenje 15% T. t.: 265°

$C_{22}H_{21}N_2S_2Cl_2Br$  (528,35) Rač. C 50,00 H 4,00%  
Nađ.: C 50,25 H 4,20%

KEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKOG FAKULTETA  
ZAGREB  
INSTITUT ZA INDUSTRIJSKA ISTRAŽIVANJA  
ZAGREB

Prilijeno 3. rujna 1951.

### ABSTRACT

#### Some halogen substituted carbocyanine dyes

N. BREGANT

The synthesis of three new substances is described:

*2-acetyl-methylen-3-ethyl-6-chloro-benzthiazole*,  $C_{12}H_{12}ONSCl$  (IV). 13,4 g. (0,04 mol) of 6-chloro-2-methyl-3-ethyl-benzothiazolium iodide is dissolved in 100 ml. of dry pyridine at 100°, the solution cooled to 60° and 6,2 g. (0,08 mol) of acetylchloride successively added during 15 minutes. The mixture is heated under a reflux condenser provided with a  $CaCl_2$  tube for 12 hours at 100°–110°. The pyridine is then removed by a distillation in vac., the residue suspended in 80 ml. of water, alcalized with  $K_2CO_3$  and extracted with ether. The extract is dried with  $K_2CO_3$  for 45 minutes. The ether is removed by distillation in vac. Yield 40,3%. The substance recrystallized from abs. ethyl alcohol shows a m. p. 147°.

*5-chloro-methyl-2,2-diethylthiacarbocyanine iodide*,  $C_{22}H_{22}N_2S_2ICl$  (II). 3 g. (0,0098 mol) of 2-methyl-ethylbenzothiazolium iodide is dissolved in 22 ml. of hot acetanhydride and heated with 2,48 g. of IV under a reflux condenser provided with a  $CaCl_2$  tube for 1 hour at 160°. After cooling the dye is filtered, washed with ether and dried at 90°. Yield 16,3%. The substance recrystallized from methanol shows a m. p. 284°.

*5,5'-dichloro-8-methyl-2,2'-diethylthiacarbocyanine bromide*,  $C_{22}H_{21}N_2S_2Cl_2Br$  (III). A 15% solution of 6-chloro-2-methyl-3-ethylbenzothiazolium-p-toluene-sulphonate in anhydr. pyridine is heated with 2 mols of the ethyl ester of orthoacetic acid under a reflux condenser. To the mixture white still hot a double volume of a 40% aqueous solution of ammonium bromide is added and the whole poured in a tenfold quantity of water. After standing for 12 hours at 0° the formed precipitate is filtered off, dried and recrystallized from methanol. Yield 15%, m. p. 265°.

CHEMICAL INSTITUTE  
FACULTY OF SCIENCE  
ZAGREB, CROATIA  
and  
INSTITUTE OF INDUSTRIAL  
INVESTIGATIONS  
ZAGREB, CROATIA

[Received, September 3, 1951]