

Über Cyaninfarbstoffsynthesen. II.<sup>1)</sup> N,N-Dialkylthioamid und Sein Phenacylsalz

HIROYOSHI YAMAGUCHI

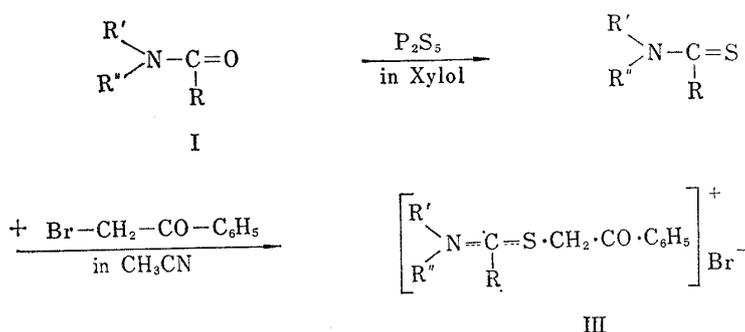
Forschungslaboratorium der Konishiroku Photoindustrie AG.<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 28. April 1967)

N,N-Disubstituierte Säureamide wurden mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Xylol erhitzt. Die erhaltenen Thiosäureamide wurden in absolutem Acetonitril mit Phenacylbromid umgesetzt. Die gewonnenen S-Phenacylsalze lassen sich mit aromatischen Aldehyden zu unbekanntem Farbstoffe kondensieren. Beim Erhitzen der S-phenacylsalze in Methanol bildeten sich 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin und Dimethylammoniumbromid.

Wenn man N,N-Dialkylthioamid mit Halogenalkyl alkyliert, so erfolgt die Alkylierung ausschließlich am Schwefelatom und es entsteht S-Alkylsalz.<sup>3)</sup> Die dabei entstehende Thioalkylgruppe ist besonders stark reaktiv.<sup>4)</sup> Versetzt man mit Natronlauge, so wird Mercaptan abgespalten und es entsteht das entsprechende Säureamid,<sup>5)</sup> versetzt man mit primärem Amin, so entsteht das Amidiniumsalz.<sup>6)</sup> Die Synthesen der Cyaninfarbstoffe, die bis heute in großer Anzahl hergestellt wurden und als Photosensibilisatoren sehr wichtig sind, beruhen prinzipiell auf der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in  $\alpha$ (oder  $\gamma$ )-Picoliniumsalzen. F. Kröhnke<sup>7)</sup> hat die Reaktivität der Methylengruppe der Phenacylpyridiniumsalze gefunden und durch die Kondensation mit Aldehyden viele neuartige Cyanine hergestellt.<sup>8)</sup>

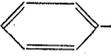
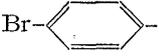
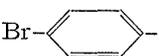
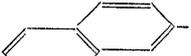
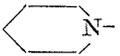
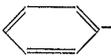
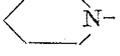
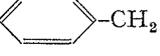
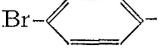
Läßt man aromatisches  $\alpha$ -Halogenketon wie Phenacylbromid mit Thiosäureamid reagieren, so wäre die Bildung des S-Phenacylsalzes des Thiosäureamids zu erwarten, wobei die CH<sub>2</sub>-Gruppe zwischen S und CO stark aktiviert werden sollte. Für die Darstellung von N,N-disubstituierten Thiosäureamidsalzen nimmt man im allgemeinen die Methode von Böttcher,<sup>5)</sup> die aber in diesem Falle nicht geeignet ist. Deshalb wurden die durch Reaktion der entsprechenden Säureamide mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Xylol gewonnenen Thiosäureamide<sup>3,6)</sup> in absolutem Acetonitril mit Phenacylbromid versetzt. Diese Umsetzung verläuft sehr



Schema 1

- 1) Serie Nr. 1: H. Yamaguchi, *Yakugaku Zasshi*, **86**, 918 (1966).
- 2) Standort: 6838 Hino, Hino-Shi, Tokyo.
- 3) R. Willstätter und T. Wirth, *Ber.*, **42**, 1908 (1909).
- 4) R.N. Hurd und G. DeLaMater, *Chem. Rev.*, **61**, 45 (1961).
- 5) B. Böttcher und F. Bauer, *Ann.*, **568**, 218 (1950).
- 6) T. Mukaiyama, T. Yamaguchi, und H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2107 (1965).
- 7) F. Kröhnke, *Angew. Chem.*, **65**, 605 (1953).
- 8) K. Dickore und F. Kröhnke, *Ber.*, **93**, 1068 (1960).

TABELLE I

No.	III			Ausb. (%)	Schmp. (°C) (unter Zers.)	Summenformel
	$\begin{array}{c} R' \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ R'' \end{array}$	R	$\phi$			
a	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H		96	162—163	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ONSBr
b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>		94	147—149	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ONSBr
c	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>		95	164—166	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ONSBr <sub>2</sub>
d	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		98	139	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ONSBr
e	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		90	131—133	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ONSBr <sub>2</sub>
f	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		82	146—147	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ONSBr
g		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		92	132—133	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> ONSBr
h				83	140—142	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ONSBr <sub>2</sub>

No.	Analyse (%)						IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> ) Starke Banden
	Ber.			Gef.			
	C	H	N	C	H	N	
a	45.84	4.90	4.86	45.75	4.81	4.54	2930, 1700, 1643, 1454, 1212, 773
b	47.68	5.34	4.63	47.51	5.24	4.68	2900, 1680, 1598, 1213, 1003, 780
c	37.82	3.97	3.68	37.76	4.42	3.76	2870, 1680, 1585, 996, 817
d	49.37	5.74	4.43	49.20	6.14	4.15	2880, 1685, 1590, 1210, 987, 774
e	39.51	4.34	3.55	39.74	4.83	3.96	2920, 1678, 1584, 1210, 1000, 835
f	55.74	5.50	3.82	55.00	5.59	4.13	2980, 1678, 1595, 1188, 1000, 828
g	55.13	6.53	3.78	55.15	6.79	4.01	2930, 1644, 1600, 1215, 1000, 756
h	50.72	4.66	—	50.98	4.91	—	2860, 1690, 1585, 1213, 1002, 804, 760, 702

glatt. Nach dem Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten in Acetonitril bei Raumtemperatur scheidet sich nach einigen Minuten das Salz ab. Dabei wird Reaktionswärme frei. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Die Produkte sind meist hygroskopisch und so rein, daß sie sofort analysiert werden können. An der Luft zersetzen sie sich sehr schnell, während sie im verschlossenen Gefäß gut haltbar sind. Auf diesem Wege haben wir die in der Tabelle I aufgeführten S-Phenacylthiosäureamidsalze hergestellt.

Versucht man, das Salz aus Methanol umzukristallisieren, so reagiert es mit dem Lösungsmittel und die Lösung färbt sich allmählich hellgelb. Nach Abdestil-

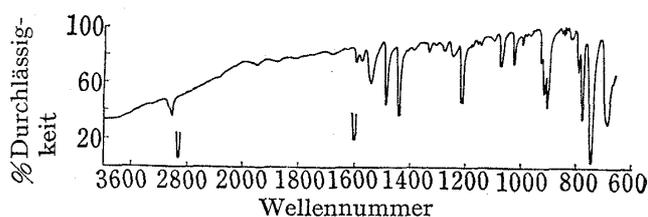
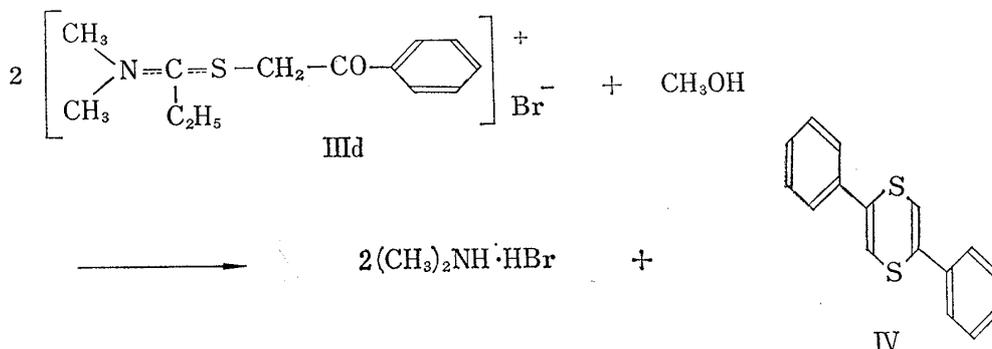


Abbildung 1.  
IR-Spektrum von IV

lieren des Methanols erhält man Dimethylammoniumbromid und hellgelbe Kristalle. Wie die Analyse und das IR-Spektrum zeigen, handelt es sich dabei um 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin (IV), das wahrscheinlich durch Kondensation aus den primär entstehenden zwei Mol  $\omega$ -Mercaptoacetophenon entsteht.



Schema 2

Die UV-Spektren der Salze in Methanol zeigten interessante Erscheinungen. Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, verschwindet das Absorptionsmaximum bei 253  $m\mu$  allmählich, statt dessen erscheinen zwei neue Maxima bei 236  $m\mu$  und 306  $m\mu$ . Das erste Maximum bei 253  $m\mu$  dürfte mit einiger Sicherheit dem Salz (III d) zuzuschreiben sein, während wir die beiden neu erscheinenden Maxima noch nicht erklären können.

Die Pikrylchlorid-Reaktion<sup>7)</sup> dieser Salze, die von F. Kröhnke als Kennzeichen der reaktionsfähigen Methylengruppe der Phenacyl-pyridiniumsalze gefunden wurde, ist meistens nicht so stark wie bei den entsprechenden Pyridiniumsalzen. In III sollte die Methylengruppe zwischen Schwefelatom und Carbonylgruppe sehr reaktionsfähig sein. Bestätigt wurde dies durch die Pikrylchlorid-Reaktion der Salze. Diese Beobachtung führte zur Herstellung neuer Cyaninfarbstoffe. Sie wurden erhalten durch Erwärmen von III ( $R = -C_2H_5$ ) mit z.B. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (Va) in Acetanhydrid auf 85°. Dabei färbte sich die Lösung sofort tiefviolett, und nach etwa fünf Minuten schieden sich goldglänzende Kristalle aus der heißen Lösung aus. In

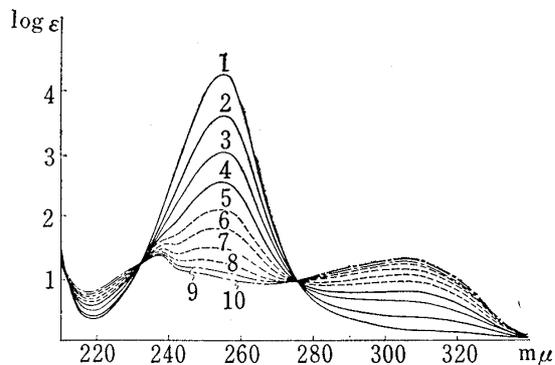
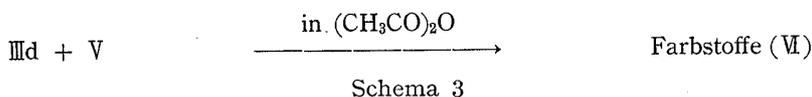


Abbildung 2. Änderung der UV-Spektren von III d in Methanol mit der Zeit

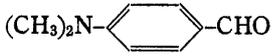
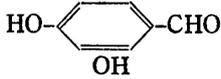
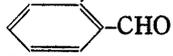
Versuchen mit anderen aromatischen Aldehyden, Orthocarbonsäureestern, 1,1,3,3-Tetramethoxypropan<sup>9)</sup> usw. wurden die in der Tabelle II aufgeführten Farbstoffe (VI) erhalten. In der Tabelle II werden weiterhin Angaben über den Schmelzpunkt, die Absorptionsmaxima in methanolischer Lösung und über das Aussehen der Kristalle der neu hergestellten Substanzen gemacht.

Bei Kondensationen mit anderen Aldehyden, die in *o*- oder *p*-Stellung zur Aldehydgruppe weder  $-OH$  noch  $-NR_2$  ( $R = \text{alkyl}$ ) haben, wie das beim Benzaldehyd und beim *m*-Hydroxybenzaldehyd der Fall ist, ist es uns nicht gelungen, ein definiertes Produkt zu bekommen.



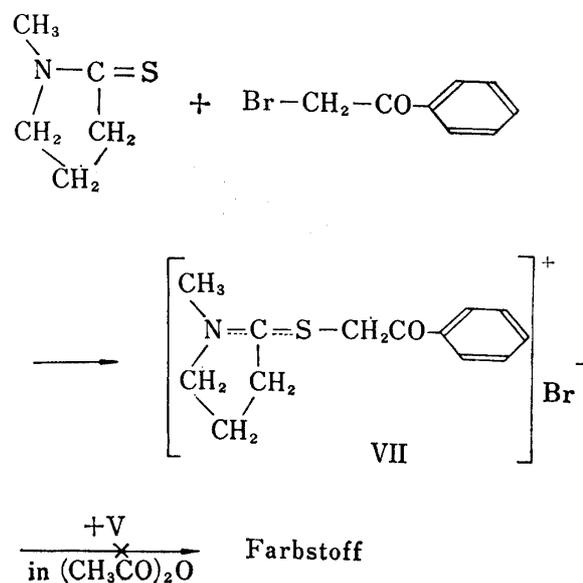
9) Japan. Patent 198360.

TABELLE II

V	Farbstoffe VI			
	Aussehen	Schmp. (°C) (unter Zers.)	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) (in MeOH)	
a 	VIa	Goldglänzende Tafeln	202—205	580
b 	VIa'	Violette Nadeln	170—172	580
c 	VIb	Rote Tafeln	230—232	472
d 	VIc	Goldglänzende roten Tafeln	über 300	512
e 	VIe	—	—	595
	VIe	Grüne Tafeln	198—200	678

Wenn man in solchen Versuchen zur abgekühlten Reaktionslösung, die sich beim Erwärmen dunkelbraun gefärbt hatte, Äther zugab, wurde neben einem Teil des unveränderten Ausgangsprodukts (III) ein dunkelbraunes Harz erhalten. Es wurde nicht versucht, die harzige Substanz aufzuarbeiten. Mit *p*-Dimethylaminozimtaldehyd, einem Vinylogen des Aldehyds (Va), erhielten wir beim Erwärmen eine tiefblaue Lösung. Die neue Substanz konnte jedoch nicht in kristalliner Form isoliert werden. Ihr Absorptionsmaximum in methanolischer Lösung liegt bei 675 m $\mu$ . Durch Zersetzung verfärbt sich die methanolische Lösung jedoch bald. Beim Erwärmen von III mit Orthoameisensäureäthylester in Acetanhydrid färbte sich die Lösung sehr schnell rotviolett und wurde nach einiger Zeit dunkelgrün. In der methanolischen Lösung wurde ein Absorptionsmaximum bei 595 m $\mu$  gemessen. Auch diese Lösung verfärbte sich wieder sehr schnell. Ist R bei III ein Wasserstoffatom, d.h. bei N,N-Dimethylthioformamid-S-Phenacylsalz (IIIa), so wurde die Lösung bei der Erwärmung mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd nicht gefärbt. Erst bei längerem Erhitzen färbte sie sich dunkelbraun. Eine bestimmte Substanz ließ sich aber aus ihr nicht isolieren. Daraus muß man schließen, daß R in III bei der Kondensation eine wesentliche Rolle spielt. Versuche mit 1-Methyl-2-thiophenacylpyrolidiniumbromid, das man als cyclisches Thioamid ansehen kann, waren ohne Erfolg. Aus der Reaktionslösung, die sich bei längerem Erhitzen dunkel färbte, ließ sich kein definierter Farbstoff isolieren.

Wie schon oben erwähnt, ergab die Kondensation von IIIId mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (Va) eine violette Lösung, aus der sich goldglänzende Kristalle abschieden. Durch Behandlung mit Eisessig erhält man aus ihnen violette Nadeln. Die beiden Substanzen sind in der Tabelle II unter VIa und VIa' aufgeführt. Alle dort unter VI angegebenen Farbstoffe sind in kristallinem Zustand ziemlich beständig und für längere Zeit unverändert haltbar. In Lösung sind sie jedoch wenig beständig. Dies gilt besonders für die Farbstoffe VIb und VIe. Läßt man z.B. eine methanolische Lösung von VIe bei Raumtemperatur über Nacht stehen, so ist sie bereits am nächsten Morgen völlig farblos geworden. Als



Schema 4

Beispiel für die Zersetzung der Substanzen wird in Abbildung 3 die Absorptionsänderung von VIb in methanolischer Lösung angeführt. Die Messungen wurden im Abstand von fünf Minuten mit einem Hitachi EPS-3T-Spektrophotometer durchgeführt. VIb zeigt ein Absorptionsmaximum bei 472 m $\mu$ , das dann allmählich verschwindet.

Nach dieser Beobachtung ist es klar, daß ein Teil des konjugierten Systems in VI in methanolischer Lösung sehr leicht aufgespalten wird. Wegen der Unbeständigkeit in Lösung

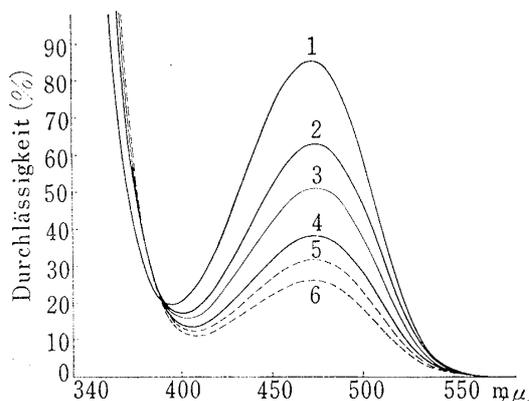


Abbildung 3. Änderung der UV-Spektren von IIIb in Methanol mit der Zeit

war es sehr schwer, die Substanzen umzukristallisieren. Der aus IIIb und Salicylaldehyd (Vc) hergestellte Farbstoff VIc konnte aber aus Methanol umkristallisiert werden. Es wurde schöne, goldglänzende rote Tafeln erhalten, die zur Bestimmung der Struktur verwendet werden konnten. Erstaunlicherweise enthalten die Farbstoffe VIb, VIc und VIe keinen Stickstoff und auch der N-Gehalt von VIa und VIa' ist niedriger als erwartet. Es zeigte sich, daß es sich bei der Reaktion von III mit V in Acetanhydrid nicht um eine Kondensation von V an die Methylengruppe in III handelt, sondern daß die C-N Bindung in III bei der Reaktion schon

aufgespalten wird. Über die Konstitutionsbestimmung werden wir in Mitteilung III berichten.

#### Experimentelles

Die Schmelzpunkte, die alle mit dem Yanagimoto-Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat bestimmt wurden, sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000–6000  $\text{cm}^{-1}$  mit dem Nihon-Bunko Spektrophotometer, Modell DS-301, in KBr bei festen Substanzen und in kapillarer Schichtdicke bei Flüssigkeiten aufgenommen.

**Herstellung der Thioessigsäureamide (II)**—(Allgemeine Vorschrift) 1 Mol des Säureamids wurden in 450 ml Xylol gelöst und mit 0.3 Mol  $\text{P}_2\text{S}_5$  bei 80° etwa 0.5–1 Stunde gerührt. Die Xylollösung färbte sich allmählich gelb, und das dabei entstehende  $\text{P}_2\text{O}_5$  schied sich ab. Nach Abfiltrieren des  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Abdestillieren des Xylols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch anschließende Destillation oder durch Umkristallisieren gereinigt.

**Thioameisensäure-N,N-dimethylamid (IIa)**—Farbloses Öl. Sdp. 93.5–95°. 11 mmHg.<sup>10</sup> Ausbeute 51%. IR (Flüssigkeit)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2960 (aliph. C-H), 1540, 1415, 1400 ( $-\overset{\text{N}}{\text{C}}=\text{S}$ ), 1132, 970.

**Thioessigsäure-N,N-dimethylamid (IIb)**—Hellgelbe Kristalle (aus Isopropyläther). Schmp. 74–75°. Ausbeute 53%.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NS}$ —Ber.: C, 46.50; H, 8.73; N, 13.59. Gef.: C, 46.66; H, 9.14; N, 13.54. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2940 (aliph. C-H), 1534, 1279 ( $-\overset{\text{N}}{\text{C}}=\text{S}$ ), 1015, 865.

**Thiopropionsäure-N,N-dimethylamid (IIc)**—Hellgelbes Öl. Sdp. 99–102°. 6 mmHg Ausbeute 44%. IR (Flüssigkeit)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2940 (aliph. C-H), 1522, 1396 ( $-\overset{\text{N}}{\text{C}}=\text{S}$ ), 1284, 1062, 1040.

**Thiobenzoessäure-piperidid (IId)**—Hellgelbe säulenartige Prismen (aus Äthanol). Schmp. 64–65° (Lit. 65–66).<sup>11</sup> Ausbeute 61%.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NS}$ —Ber.: C, 70.19; H, 7.36; N, 6.82. Gef.: C, 69.81; H, 7.62; N, 6.77. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3000 (arom. C-H), 2940 (aliph. C-H), 1502, 1435, 1245, 1012, 764 (arom. C-H).

**Thiobuttersäure-piperidid (IIe)**—Hellgelbes Öl. Sdp. 146–149°. 7 mmHg. Ausbeute 62%. IR (Flüssigkeit)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2940, 2860 (aliph. C-H), 1494, 1440, 1285 ( $-\overset{\text{N}}{\text{C}}=\text{S}$ ), 1258, 1000.

**Thiophenylessigsäurepiperidid (IIf)**—Farblose Nadeln (aus Ligroin). Schmp. 80–82°. (Lit. 77.5–78.5°)<sup>12</sup> Ausbeute 61%.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}$ —Ber.: C, 71.18; H, 7.81; N, 6.39. Gef.: C, 70.73; H, 7.93; N, 6.36. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3020 (arom. C-H), 2930 (aliph. C-H), 1602, 1496, 1122, 745, 710 (arom. C-H).

10) Zit. 3) Sdp 96.5–97° (12 mmHg).

11) Russel, *J. Chem. Soc.*, **97**, 955.

12) J.A. King und F.M. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2335 (1946).

**IIIId: Die Umsetzung von IIc mit Phenacylbromid**—4.7 g (0.04 Mol) IIc, 8.0 g (0.04 Mol) Phenacylbromid wurden in 20 ml absol.  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung trübte sich bald und nach einigen Minuten schieden sich weiße Kristalle unter Erwärmung aus. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen betrug die Ausbeute 12.4 g (98% der Theorie). Schmelzpunkt: 139° (unter Zers.). Pikrylchlorid-Reaktion: tiefrot. Die Analyse und IR-Spek. Banden sind in der Tabelle I angegeben. Die andren Verbindungen III (a—h) wurden analog zu IIIId hergestellt und sind in der Tabelle I aufgeführt.

**Die Umsetzung von III in kochendem Methanol**—6.4 g (0.02 Mol) IIIId wurden in 30 ml Methanol gelöst und auf dem Wasserbad eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Die zuerst farblose Lösung färbte sich allmählich hellgelb. Nach dem Einengen der Lösung unter vermindertem Druck wurden die gelben Kristalle, die sich beim Erkalten ausschieden, abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Methanol wurden 1.6 g gelbe Tafeln, Schmp. 117—118°, erhalten. Nach dem IR-Spektrum (Abbildung 1) und der Analyse wurde die Substanz als 2,5-Diphenyl-1,4-Dithiin (IV) (Lit.<sup>13)</sup> Schmp. 115—117° identifiziert.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_2$ —Ber.: C, 71.20; H, 4.72. Gef.: C, 71.60; H, 4.61. Nach dem Eindampfen des Filtrats wurde der Rückstand mit absolutem Äther versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich weiße Nadeln ab. Schmp. 131—133°. Nach dem IR-Spektrum handelte es sich  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}$ , wie der Vergleich mit einem Spektrum dieser Substanz zeigte. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 2980, 2780, 2440 ( $-\text{N}^+\text{H}_2$ ), 1026.

**UV-Spektren von IIIId in Methanol**—Die Spektren wurden mit einem Hitachi-Spektrophotometer EPS-3T in einem zeitlichen Abstand von fünf Minuten aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß das anfängliche Absorptionsmaximum bei 253  $\text{m}\mu$  allmählich verschwand, während gleichzeitig zwei neue Maxima bei 236  $\text{m}\mu$  und 306  $\text{m}\mu$  auftraten. Alle in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen zeigten ähnliche Erscheinungen in Methanol.

**Farbstoff (VIa)**—1.5 g (0.01 Mol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (Va), 3.2 g (0.01 Mol) IIIId wurden 20 ml Acetanhydrid zugesetzt und auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß bei 85° erwärmt. Sofort färbte sich die Lösung tiefviolett. Nach etwa fünf Minuten schieden sich die goldglänzenden Kristalle aus der heißen Lösung aus. Nach 10 Min. wurde die Lösung abgekühlt, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit wenig Äthanol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 1.9 g. Goldglänzende Tafeln von Schmp. 202—205° (unter Zers.). Infolge der Unbeständigkeit ist die Umkristallisation bisher nicht gelungen. In Methanol mit violetter Farbe löslich, aber wenig beständig. Lösungen werden bald dunkelrot. Analyse: C, 59.84; H, 5.40; N, 4.18.

**Farbstoff (VIa')**—0.5 g (VIa) wurden 3 ml Eisessig zugesetzt. VIa wurde sofort in violette Nadeln umgewandelt. Es wurde kurz erwärmt und dann abkühlen lassen. Der abgeschiedene Farbstoff wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 0.4 g, Schmp. 170—172° (unter Zers.). Analyse: C, 57.37; H, 5.39; N, 3.26; S, 7.10.

**Farbstoff (VIb)**—3.2 g (0.01 Mol) IIIId und 1.3 g (0.01 Mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd (Vb) wurden 10 ml Acetanhydrid zugestezt und auf dem Wasserbad bei 85° erwärmt. Nach etwa 3 Minuten lösten sich die beiden Komponenten und die Lösung färbte sich tiefrot. Nach 5 Min. schieden sich goldglänzende rote Kristalle aus. Nach 10 Min. wurde die Lösung abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther und Aceton gewaschen. Man erhielt 0.54 g von roten Tafeln, Schmp. 230—232° (unter Zers.). Analyse: C, 57.05; H, 4.32; N, 0.00; S, 8.95.

**Farbstoff (VIc)**—25.3 g (0.08 Mol) IIIId und 9.8 g (0.08 Mol) Salicylaldehyd (Vc) wurden in 120 ml Acetanhydrid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 85° gerührt. Nach dem Auflösen der beiden Komponenten färbte sich die Lösung tiefrot. Nach etwa 5 Min. schied sich ein goldglänzender roter Farbstoff ab. Nach 10 Min. wurde die Lösung abgekühlt. Die abgeschiedene Kristalle wurden abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen. 3.1 g goldglänzender roter Farbstoff, Schmp. über 300° wurden erhalten. Diesen kann man aus Methanol umkristallisieren. Analyse: C, 60.87; H, 4.37; N, 0.00; S, 7.74; Br, 19.65.

**Farbstoff (VIId)**—3.2 g (0.01 Mol) IIIId und 3.0 g (0.02 Mol) Orthoameisensäureäthylester (Vd) wurden in 25 ml Acetanhydrid gelöst und auf dem Wasserbad bei 85° erwärmt. Nach 3—5 Min. färbte sich die Lösung violett, aber bald trat Verfärbung ein. Beim Abkühlen schied sich nur ein harziger Niederschlag aus. Aus diesem Niederschlag konnten wir keine bestimmte Substanz isolieren. Ein Tropfen der Reaktionslösung wurde in Methanol gelöst und die Absorption dieser Lösung wurde gemessen.  $\lambda_{\text{max}}$ : 595  $\text{m}\mu$ .

**Farbstoff (VIe)**—3.2 g (0.01 Mol) IIIId wurden in 20 ml Acetanhydrid gelöst und auf dem Wasserbad bei 85° erwärmt. Die Lösung färbte sich hellgelb. Dann wurden 3.3 g (0.02 Mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan zugesetzt. Sofort färbte sich die Lösung grün und nach 2—3 Min. schieden sich grüne Kristalle aus. Nach 5 Min. wurde die Reaktionslösung abgekühlt. Die grünen Kristalle wurden abgesaugt und mit Methanol, Äthylacetat und Äther gut gewaschen. Nach dem Trocknen betrug die Ausbeute 0.9 g. Diesen Farbstoff (VIe) kann man aus Methanol umkristallisieren. Aber man muß dabei sehr schnell arbeiten. Schmp. 198—200° (unter Zers.). Analyse: C, 58.58; H, 4.54; N, 0.00; S, 12.56.

**1-Methyl-2-Phenacylthiopyrolidinium-bromid (VII)**—2.3 g (0.02 Mol) 1-Methyl-2-thiopyrolidon und 4.0 g (0.02 Mol) Phenacylbromid wurden in 18 ml absol.  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und bei Raumtemperatur gerührt.

13) R.H. Baker und C. Barkebus, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 262 (1936).

Nach 10 Min. wurde die hellgelbe Lösung abfiltriert. Beim Animpfen kristallisierten weiße Nadeln aus. Das Produkt ist analysenrein. Ausbeute: 5.1 g. (81% d. Th). Schmp. 165—166° (unter Zers.).  $C_{13}H_{16}ONSBr$   
—Ber.: C, 49.68; H, 5.13; N, 4.46; S, 10.20. Gef.: C, 50.04; H, 5.40; N, 4.46; S, 9.87; IR (KBr)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ :  
2950 (aliph. C-H), 1687 (C=O), 1622, 1208, 1003, 780 (arom. C-H).

**Anerkennung** Herrn Prof. Dr. E. Ochiai und Herrn Prof. Dr. T. Mukaiyama danke ich für die Unterstützung und das wohlwollende Interesse an dieser Arbeit.