



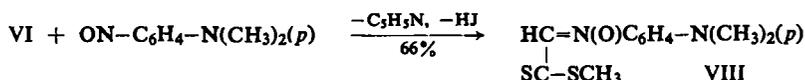
Betain ein Salz, während es z. B. aus 2n HBr wieder als Betain kristallisiert. Beim Liegen an der Luft geht das gelbe Perchlorat in das farblose *Disulfid-diperchlorat* (V) über.

Methyljodid methyliert IV am Schwefel zum gelben *Dithioessigsäure-methylester-pyridiniumjodid* (VI), das auch aus dem Betain III mit Säuren entsteht<sup>2)</sup>. Der Beweis für die Methylierung am Schwefel liegt in der Umsetzung des Jodids VI mit Anilin: unter Austritt von Methylmercaptan bildet sich das von uns früher auf anderem Wege<sup>4)</sup> erhaltene [*Anilinothioformyl-methyl*]-pyridiniumjodid (VII).



Mit der Konstitution gemäß VI ist auch die Einwirkung heißer 2n HCl im Einklang, die glatt zum Carboxymethyl-pyridiniumsalz führt. Alkali macht aus dem Jodid VI ein orangefarbenes, kristallisiertes Betain<sup>5)</sup> frei, das sich schon nach wenigen Stunden zersetzt.

Von den Eigenschaften des Dithioessigsäure-methylester-pyridiniumjodids (VI) ist die besonders große Reaktivität des Methylens gegenüber elektrophilen Reagentien am interessantesten. So entsteht in alkoholischer Lösung mit *p*-Nitroso-dimethylanilin in der Kälte und bemerkenswerterweise bereits ohne Zusatz von Basen das *Nitron VIII*, das natürlich auch vom Betain aus VI zu erhalten ist.



Erwartungsgemäß etwas schwerer reagieren *aromatische Aldehyde*: mit *p*-Nitrobenzaldehyd erhält man in Gegenwart der berechneten Menge methanol. Natronlauge in einer Ausbeute von 77% d. Th. das ziegelrote *Pyridinium-äthanol-betain IX*, das auch als gelbes Bromid analysiert wurde.

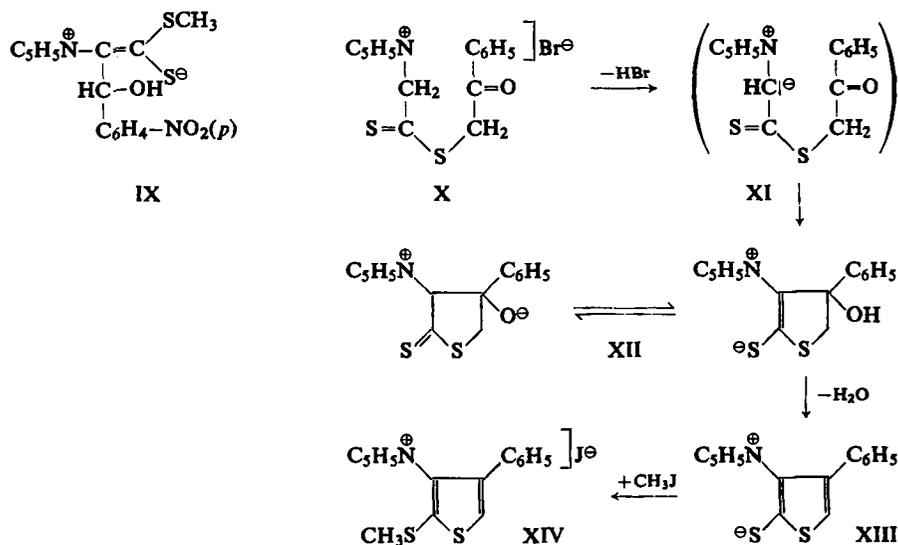
Die hohe Reaktivität des Methylens in Salzen vom Typus VI läßt sogar eine — intramolekulare — Aldolkondensation mit einem *Ketocarbonyl* zu. Ausgehend vom Bromid X (aus IV und Phenacylbromid) bildet sich in der Kälte mit 2n methanol. Natronlauge, sicherlich über XI, unter Ringschluß ein orangefarbenes Betain XII der *Thiophen*-Reihe, das in der warmen Lösung, wie auch durch trockenes Erhitzen, 1 Mol. Wasser unter Bildung des weinroten Betains XIII abspaltet.

Mit der Auffassung eines Ringschlusses von XI aus ist es im Einklang, daß sich aus XII mit Perchlorsäure nicht das schwerlösliche Perchlorat X zurückbildet und daß Methyljodid mit XIII sofort, mit XII jedoch erst nach Zugabe eines Tropfens Mineralsäure und unter spontaner Erwärmung, das methylierte Salz XIV bildet<sup>6)</sup>. Wasserstoffperoxyd entfärbt die mineral-sauren, gelben Lösungen von XII und XIII und führt zum XIII entsprechenden *Disulfid-diperchlorat*.

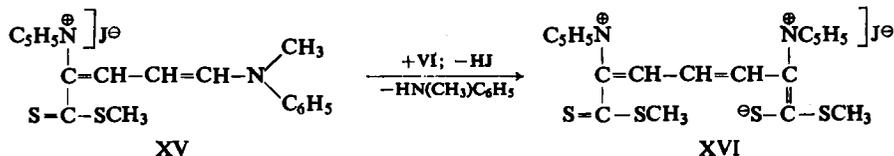
4) F. KRÖHNKE und H. KÜBLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 539 [1937].

5) Über dessen Alkylierung und Acylierung berichten wir in der II. Mittel. (nachstehend).

6) Es wäre grundsätzlich eine Phenacylwanderung an das Carbanion von XI denkbar, worauf Cyclisierung zu einem 5-Phenyl-thiophen erfolgen müßte; sie würde aber der allgemeinen Erfahrung widersprechen, wonach Alkylierungen stets am S-Anion erfolgen (s. dazu auch II. Mittel.).



Zur weiteren Charakterisierung der Reaktivität des Pyridiniumsalzes VI haben wir es im Hinblick auf frühere Erfahrungen<sup>7)</sup> in Acetanhydrid mit *1-Methylanilino-propenal*-(3) sowie mit dem vinylogenen *1-Methylanilino-pentadienal*-(5) („Zincke-Aldehyd“) zu den erwarteten tieffarbigem Polymethin-Verbindungen umgesetzt. Tatsächlich erweist sich dabei das Salz VI ungleich reaktiver als etwa Phenacyl-pyridiniumbromid: schon bei Raumtemperatur (statt bei 100°) entsteht mit dem substit. Propenal in wenigen Minuten das *Vinyl-pyridiniumsalz XV*, das mit einem zweiten Mol. VI in der Wärme das Cyanin XVI bildet. Charakteristischweise ist dabei eine vorherige Hydrolyse des Methylanilino-Restes nicht nötig, so daß XVI auch unmittelbar aus Methylanilino-propenal mit 2 Moll. VI in 80-proz. Ausbeute erhältlich ist. Die entsprechende Reaktion mit „Zincke-Aldehyd“ macht allerdings vorherige Verseifung zum „Aldehyd-betaïn“ erforderlich.



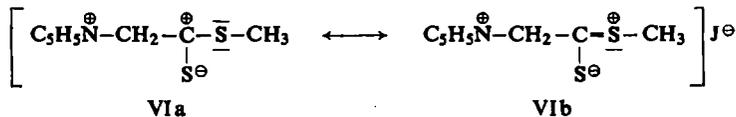
Überraschenderweise lassen sich diese Kondensationsreaktionen prinzipiell sogar in neutralem Äthanol statt in Acetanhydrid durchführen.

Für die erhöhte Reaktivität der Methylengruppe des Salzes VI im Vergleich zu den bisher bekannten Pyridiniumsalzen<sup>8)</sup> machen wir die geringe Neigung des Schwefels

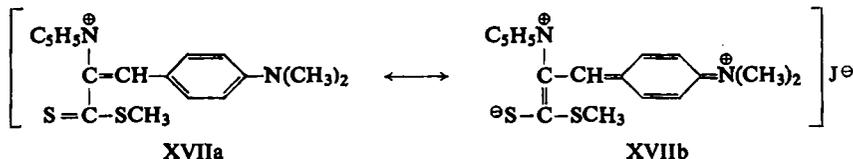
<sup>7)</sup> F. KRÖHNKE und M. MEYER-DELIUS, Chem. Ber. 84, 411 [1951]; K. DICKORÉ und F. KRÖHNKE, ebenda 93, 1068, 2479 [1960].

<sup>8)</sup> Vgl. dazu die Reaktionen des analog gebauten Carbäthoxymethyl-pyridiniumbromids: F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 544 [1937]; 73, 310 [1940].

zur Ausbildung von C=S-Doppelbindungen verantwortlich. Einerseits ist hierin die Ursache für die Positivierung des dem Schwefel in der Elektronegativität etwa gleichen<sup>9)</sup> C-Atoms der Thiocarbonyl-Gruppe (Grenzformel VIa) zu suchen. Zum anderen sollte — aus dem gleichen Grund — eine Grenzstruktur gemäß VIb, die in ähnlichen Fällen (z. B. NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> statt SCH<sub>3</sub><sup>10)</sup> die Positivierung des Schlüssel-Kohlenstoffs schwächt<sup>11)</sup>, hier nicht zum Zuge kommen.

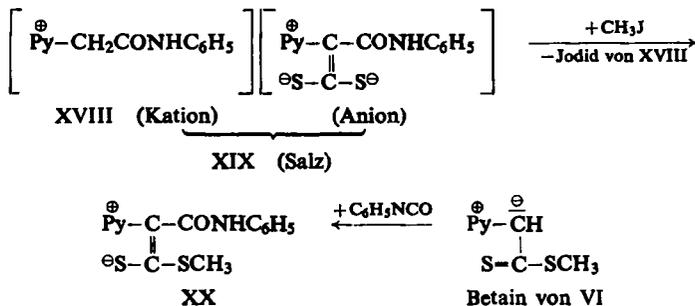


Ferner läßt jene Besonderheit der C=S-Bindung gut verstehen, daß sich die sonst so reaktiven Nitro-benzaldehyde in Äthanol ohne Alkali nicht mit dem Salz VI zur Reaktion bringen lassen, im Gegensatz zum sonst viel reaktionsträgeren *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, dessen *p*-Dimethylaminogruppe ja an sich die Positivierung des Carbonyl-Kohlenstoffs schwächt.



Diese Anschauung ist außerdem damit im Einklang, daß zwar wie erwähnt *p*-Nitrosodimethylanilin sofort und in neutralem Medium mit VI reagiert, Nitrosobenzol dagegen erst nach Zugabe der äquivalenten Menge Alkali; ferner mit der besonders leichten Bildung von Polymethin-Verbindungen der Typen XV und XVI.

Wir haben dann noch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilinoformylmethylpyridiniumchlorid (XVIII-Chlorid) untersucht. In Gegenwart von Natronlauge bilden sich in der Wärme rote Kristalle, deren vollständige Analyse eine Interpretierung als Salz etwa gemäß XIX nahelegt. Tatsächlich fällt Natriumperchlorat aus XIX



<sup>9)</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl., S. 61, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1945.

<sup>10)</sup> F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 531 [1939] (nur langsame Reaktion mit Nitrosodimethylanilin und Alkali).

<sup>11)</sup> Vgl. dazu W. ZECHER und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 94, 701 [1961].

das Kation als XVIII-Perchlorat, während Methyljodid ein beständiges, gelbes Betain XX bildet, das sich auch aus dem Dithioessigester-pyridiniumbetain und Phenylcyanat<sup>12)</sup> erhalten läßt. Äther fällt aus der Alkylierungslösung außerdem ein farbloses Salz, das Jodid von XVIII.

Wie schon kurz mitgeteilt<sup>13)</sup>, läßt sich das Methylestersalz VI mit Benzalacetophenon in Eisessig/Ammoniumacetat in 2-Mercapto-4,6-diphenyl-pyridin überführen. Der Versuchsteil bringt die experimentellen Einzelheiten dazu, beschreibt das Disulfid daraus und die Darstellung des 2,4-Diphenyl-piperidins aus dem Mercapto-diphenylpyridin durch reduzierende Entschwefelung.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine Sachbeihilfe und den FARBENFABRIKEN BAYER AG., insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für mannigfache Unterstützungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Dithioessigsäure-pyridiniumbetain (IV)*: Zu 14 g (50 mMol) *Phenacyl-pyridiniumbromid* und 3.3 ccm (55 mMol) *Schwefelkohlenstoff* in 60 ccm Methanol gibt man bei Raumtemperatur 25 ccm 2*n* methanol. NaOH. Nach wenigen Minuten fallen orangegelbe Kristalle aus, die mit Wasser gewaschen werden; Ausb. 7.90 g (93% d. Th.). Aus 150 Tln. Wasser von 60° (bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein) kann zu rhombischen Tafeln vom Schmp. 110° (Zers.) umkristallisiert werden.

$C_7H_7NS_2$  (169.3) Ber. C 49.66 H 4.16 N 8.27 S 37.87  
Gef. C 49.72 H 4.32 N 8.18 S 37.63

Wenn die Substanz nicht im Kühlschrank aufbewahrt wird, zersetzt sie sich nach einigen Tagen unter Pyridinabspaltung. Das Betain ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, bildet aber mit wäßriger Bleiacetatlösung spielend leicht eine rote Lösung.

*Zersetzung des Betains IV*: IV geht nach einigen Tagen unter Pyridinabspaltung in eine schwarze Substanz über, die im Soxhletapparat bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Extraktes gereinigt wird.

$(C_2H_2S_2)_x$  (90.2)<sub>x</sub> Ber. S 71.10 Gef. S 68.0

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab 0.67% N = 3.8% Pyridin. Berücksichtigt man diese Verunreinigung, so sind statt der berechneten 71.10 nur 68.4% S zu erwarten.

Zersetzung in Alkohol: 430 mg IV werden 1 Stde. in 20 ccm Äthanol gekocht. Es bleibt ein schwarzer Rückstand ungelöst: 167 mg (73% d. Th.). Aus der roten Lösung fallen mit Pikrinsäure 742 mg (94% d. Th.) *Pyridinpikrat* vom Schmp. 163°.

*N-[α-Benzoyl-dithioessigsäure-methylester]-pyridiniumbetain (III) und IV aus Betain II*

*Phenacyl-pyridiniumbetain*<sup>14)</sup> (I): Zur Lösung von 2.78 g (10 mMol) *Phenacyl-pyridiniumbromid* in 20 ccm Wasser werden bei 0° 6 g  $K_2CO_3$  in 20 ccm Wasser gegeben. Das entstehende Betain wird mehrmals mit insgesamt 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt.

*Betain III*: Die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wird mit 1 ccm *Schwefelkohlenstoff* und darauf unter Schütteln mit 5 g  $K_2CO_3$  und 1 ccm *Methyljodid* versetzt. Der mit Äther erhaltene Niederschlag wird mit 100 ccm Methanol aufgekocht, dann filtriert man vom Kaliumcarbonat ab. In der Kälte kommen 0.62 g (22% d. Th.) gelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>2)</sup> 216–218° (aus Methanol).

<sup>12)</sup> Ein analog mit *Phenylsenföl* dargestelltes Betain wird im Versuchsteil beschrieben; vgl. dazu Zit.<sup>4)</sup>

<sup>13)</sup> W. ZECHER und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 94, 701 [1961].

<sup>14)</sup> F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1184 [1935].

*Betain IV*: Läßt man die Chloroformlösung einer Mischung aus 10 ccm *Methanol* und 1 ccm *Schwefelkohlenstoff* zutropfen, so scheiden sich gelbe Kristalle aus; Schmp. und Misch-Schmp. 110°. Ausb. nach Aufkochen: 1.25 g (73% d. Th.).

*Dithioessigsäure-pyridiniumperchlorat*: 0.85 g (5 mMol) *Betain IV* werden langsam in 10 ccm eiskalte, 60-proz. *Perchlorsäure* eingerührt. Aus der filtrierten, gelben Lösung fällen 5 ccm Wasser 0.60 g (44% d. Th.) sattgelbe Prismen, die, mit Äther gewaschen, bei 122° schmelzen (ab 108° sinternd). Kein Verlust.

$C_7H_8NS_2]ClO_4$  (269.7) Ber. C 31.17 H 2.99 N 5.18 Gef. C 30.77 H 2.97 N 5.11

Nach 2 Wochen ist das gelbe Perchlorat völlig farblos geworden und schmilzt nach Digerieren mit Äthanol bei 204° (*Zers.*, ab 170° sinternd); eine Mischprobe mit V zeigt keine Depression. Mit Ammoniak wird IV zurückerhalten.

*Bromid*: 0.35 g (2 mMol) IV in 2 ccm eiskalter, 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* geben mit 4 ccm Wasser 0.10 g (20% d. Th.) hellgelbe, rechteckige Prismen vom Schmp. 156° (*Zers.*).

$C_7H_8NS_2]Br$  (250.2) Ber. N 5.59 Gef. N 5.40

Aus der Lösung von 0.85 g (5 mMol) IV in 2.5 ccm eiskalter Bromwasserstoffsäure fällen 15 ccm Wasser 0.55 g (65% d. Th.) des Betains IV wieder aus. Analog verläuft der Versuch mit konz. Salzsäure.

*Dithioessigsäure-pyridiniumperchlorat-disulfid (V)*: 0.81 g (5 mMol) IV läßt man, zunächst bei 0°, dann bei Raumtemperatur, mit 25 ccm 20-proz. *Perchlorsäure* stehen. Nach einigen Tagen hat sich das Ausgangsprodukt in ein farbloses Pulver vom Schmp. 208° (ab 170° dunkel) umgewandelt; Ausb. 1.30 g (96% d. Th.).

$C_{14}H_{14}N_2S_4]2ClO_4$  (537.4) Ber. C 31.29 H 2.63 N 5.21 Gef. C 30.97 H 2.95 N 5.37

*Dithioessigsäure-methylester-pyridiniumjodid (VI)*: Versetzt man die Aufschlammung von 8.5 g (50 mMol) IV in 25 ccm *Methanol* mit 3.5 ccm (3.12 ccm = 50 mMol) *Methyljodid*, so erhält man unter Selbsterwärmung eine rotgelbe Lösung, aus der sich 14 g (90% d. Th.) tiefgelbe Kristalle ausscheiden. Länglich-sechseckige Plättchen (aus 3 Tln. *Methanol*) vom Schmp. 158° (*Zers.*). Das Salz ist in Äthanol, Wasser sowie Chloroform löslich.

$C_8H_{10}NS_2]J$  (311.2) Ber. N 4.50 Gef. N 4.48

*Betain*: Die Lösung von 3.1 g (10 mMol) VI in 8 ccm heißem *Methanol* wird mit 5 ccm 2n *methanol*. NaOH versetzt und sofort in Eis gestellt. Es scheiden sich 1.6 g (87% d. Th.) — nach Waschen mit Wasser — orangerote Kristalle aus; oft erfolgt die Kristallisation erst nach Animpfen (Impfkristalle werden zweckmäßig durch Verreiben von wenig VI mit einem Tropfen Lauge hergestellt). Bei raschem Arbeiten kann aus *Methanol* zu rhomboedrischen Tafeln vom Schmp. 97° (*Zers.*) umkristallisiert werden.

$C_8H_9NS_2$  (183.3) Ber. N 7.64 Gef. N 7.56

Das *Betain* ist außer in *Methanol* auch in heißem Wasser sowie in Chloroform löslich. Nach einigen Stunden zersetzt es sich zu einer schwarzen Schmiere.

*Verseifung von VI*: 10 mMol VI-Chlorid (bzw. 1.83 g *Betain* von VI) kocht man 5 Stdn. in 20 ccm 2n HCl unter Rückfluß, dampft dann i. Vak. ein und fällt mit Äther aus der äthanol. Lösung des Rückstands 1.35 g (79% d. Th.) *Carboxymethyl-pyridiniumchlorid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 202° (Schäumen).

[*Anilinothioformyl-methyl*]-pyridiniumjodid (VII): 1.55 g (5 mMol) VI werden in 2 ccm *Anilin* einige Minuten erhitzt. Mit 10 ccm Äthanol wird Kristallisation erreicht; Ausbeute nach Waschen mit Äthanol: 1.25 g (70% d. Th.). Aus 16 Tln. Äthanol kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 168°. *Perchlorsäure* fällt aus der wäbr. Lösung ein *Perchlorat* vom Schmp. und Misch-Schmp. 199° (aus Äthanol).

*Dithioglyoxylsäure-methylester-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitron (VIII)*: Die Lösungen von 1.55 g (5 mMol) VI in 25 ccm Methanol und 0.8 g (5.3 mMol) *p*-Nitroso-dimethylanilin in 15 ccm Methanol werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und sofort mit Eis gekühlt. Nach wenigen Minuten scheiden sich purpurfarbene Kristalle aus; nach 1/2 Stde. beträgt die Ausbeute 0.84 g (66% d. Th.). Aus Essigester kommen metallisch glänzende, grüne Nadeln mit violettem Strich, Schmp. 116°.

$C_{11}H_{14}N_2OS_2$  (254.4) Ber. C 51.93 H 5.55 N 11.01 Gef. C 51.95 H 5.63 N 10.92

Das Nitron verpufft mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung.

*Dithioglyoxylsäure-methylester-N-phenyl-nitron*: 0.18 g Betain des Jodids VI in 5 ccm Methanol und 0.11 g Nitrosobenzol (je 1 mMol) in 2 ccm Methanol werden noch warm zusammengegeben und sofort mit Eis gekühlt. Fast augenblicklich scheiden sich 155 mg (73% d. Th.) braune Kristalle ab. Aus Äthanol kommen lange, bräunlichgelb glänzende Prismen (Spieße) vom Schmp. 115° (Zers.).

$C_9H_9NOS_2$  (211.3) Ber. C 51.16 H 4.29 Gef. C 51.32 H 4.40

$\alpha$ -[Hydroxy-*p*-nitrophenyl-methyl]-dithioessigsäure-methylester-pyridiniumbetain (IX): 1.56 g (5 mMol) VI und 0.83 g (5.5 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd werden in der Wärme in 9 ccm Methanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 2.5 ccm 2*n* methanol. NaOH versetzt und in Eis gestellt. Nach 1/2 Stde. haben sich 1.08 g, nach 8 Stdn. weitere 0.21 g (77% d. Th.) rote Kristalle ausgeschieden. Das Rohprodukt wird aus kaltem Dimethylformamid mit Äther und Petroläther zu ziegelroten Prismen umgefällt, die bei 120° schmelzen.

$C_{15}H_{14}N_2O_3S_2$  (334.4) Ber. C 53.87 H 4.22 N 8.38 S 19.18

Gef. C 53.52 H 4.28 N 8.18 S 19.20

Nach einer Woche ist Zersetzung erkennbar.

*IX-Bromid*: Löst man 0.67 g (2 mMol) IX in 2 ccm Äthanol mit 0.5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure, so scheiden sich 0.33 g (39% d. Th.) spindelförmige, gelbe Kristalle vom Schmp. 118° (aus Äthanol) ab.

$C_{15}H_{15}N_2O_3S_2]Br$  (415.3) Ber. N 6.73 Gef. N 6.50

*Dithioessigsäure-phenacyl-ester-pyridiniumbromid (X)*: 1.69 g IV (10 mMol) werden mit 2 g (10 mMol)  $\omega$ -Brom-acetophenon in 5 ccm heißem Methanol unter Salzbildung gelöst. In der Kälte scheiden sich 3.22 g (87% d. Th.) Kristalle aus, die aus 10 ccm Methanol zu gelben, rhomboedrischen Tafeln (oft mit abgeschnittenen Ecken) vom Schmp. 137° (Zers.) umkristallisiert werden.

$C_{15}H_{14}NOS_2]Br$  (368.3) Ber. N 3.81 Gef. N 3.75

*N-[2-Mercapto-4-hydroxy-4-phenyl-4.5-dihydro-thienyl-(3)]-pyridiniumbetain (XII)*: Zur Lösung von 1.85 g (5 mMol) X in 15 ccm Methanol werden unter Eiskühlung 2.5 ccm 2*n* methanol. NaOH gegeben. Es scheiden sich 1.16 g (81% d. Th.) lange, rechteckige Prismen aus, die mit Wasser gewaschen und aus 40 Tln. Methanol zu Prismen vom Schmp. 200° (Zers., Schäumen) umkristallisiert werden. Die Substanz ist in Chloroform mit roter Farbe löslich; mit Petroläther scheidet sie sich wieder aus.

$C_{15}H_{13}NOS_2$  (287.4) Ber. C 62.68 H 4.56 N 4.87 O 5.57

Gef. C 62.27 H 4.37 N 4.81 O 4.89

Verlust bei 100° über  $P_2O_5$ : 6.43%, entspr. 1 Mol  $H_2O$  (ber. 6.27%); keine Wiederaufnahme an der Luft. Bei der Verlustbestimmung färben sich die Kristalle unter Erhaltung ihrer Form weinrot (Pseudomorphose).

*N-[2-Mercapto-4-phenyl-thienyl-(3)]-pyridiniumbetain (XIII)*: 1.85 g (5 mMol) X werden in 5 ccm Methanol heiß gelöst und mit 2.5 ccm 2*n* methanol. NaOH einige Minuten bis zur Ausscheidung von Kristallen erhitzt. Ausbeute nach Waschen mit Wasser: 1.03 g (76% d. Th.).

Weinrote Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 216° (Zers., Schäumen). Aus Chloroform, in dem sich die Substanz mit violetter Farbe löst, werden mit Petroläther flache Spindeln erhalten.

$C_{15}H_{11}NS_2$  (269.4) Ber. C 66.87 H 4.12 N 5.20 Gef. C 66.57 H 4.07 N 5.06

*Disulfid-diperchlorat von XIII*: 0.58 g (2 mMol) *XII* löst man in 25 ccm Methanol mit 1 ccm 2*n* Perchlorsäure. Bei 0° werden allmählich 5 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben, worauf sich die vorher rote Lösung entfärbt und Kristalle in quantitativer Ausbeute abscheidet, die mit Äthanol und Äther gewaschen und aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle zu derben, farblosen Nadeln vom Schmp. 166° umkristallisiert werden. Das gleiche Produkt entsteht, wenn statt *XII* das Betain *XIII* verwendet wird.

$C_{30}H_{22}N_2S_4]2ClO_4$  (737.8) Ber. C 48.83 H 3.01 Gef. C 48.67 H 2.87

*N*-[2-Methylmercapto-4-phenyl-thienyl-(3)]-pyridiniumjodid (*XIV*): 1.44 g (5 mMol) *XII* werden in 5 ccm Äthanol auf Zusatz von 0.5 ccm Methyljodid unter Selbsterwärmung aufgelöst. Nun wird 1 Tropfen Jodwasserstoffsäure zugegeben, worauf sich die Lösung weiter erhitzt. Man erhält 1.91 g (92% d. Th.) gelbe Kristalle, die aus 4 Tln. Äthanol zu gelben Prismen vom Schmp. 155° umkristallisiert werden.

$C_{16}H_{14}NS_2J$  (411.3) Ber. C 46.72 H 3.43 Gef. C 46.62 H 3.48

Das gleiche Produkt wird mit *XIII* schon ohne Säurezusatz erhalten. — Zur Methylierungslösung von *XII* wird Natriumperchlorat gegeben: keine Kristallisation. Nach Zugabe eines Tropfens Säure fällt sofort das Perchlorat aus. Schmp. 133° (gelbe Prismen aus Äthanol).

#### Vinyl-pyridiniumsalze vom Typ *XV*

1-Methylanilino-4-pyridinio-5-methylmercapto-pentadien-(1.3)-thion-(5)-jodid: 1.56 g (5 mMol) *VI* und 0.81 g (5 mMol) 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3) werden in 20 ccm Acetanhydrid und 5 ccm Pyridin bei Raumtemperatur zusammengegeben. Rotbraune Kristalle scheiden sich sofort aus, die mit wenig Äthanol und dann mit Äther gewaschen werden; Ausb. 2.1 g (92% d. Th.); ohne Pyridinzusatz beträgt die Ausbeute nach 15 Min. 72% d. Th. Aus 50 Tln. Methanol kommen karminrote Nadeln vom Schmp. 200°.

$C_{18}H_{19}N_2S_2J$  (454.4) Ber. C 47.57 H 4.22 Gef. C 47.67 H 4.15

1-Methylanilino-6-pyridinio-7-methylmercapto-heptatrien-(1.3.5)-thion-(7)-jodid: 1.56 g (5 mMol) *VI* und 0.95 g (5 mMol) „Zincke-Aldehyd“ werden in 15 ccm Acetanhydrid 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der violetten Lösung scheiden sich blaue Kristalle in einer Ausbeute von 1.88 g (78% d. Th.) aus, die aus 20 Tln. Äthanol zu blauen Nadeln vom Schmp. 190° umkristallisiert werden. Die Reaktion gelingt prinzipiell bereits bei Raumtemperatur.

$C_{20}H_{21}N_2S_2J$  (480.4) Ber. C 50.00 H 4.40 Gef. C 49.95 H 4.51

Aus einem 1 mMol-Ansatz in 5 ccm Äthanol haben sich nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. 0.16 g (33% d. Th.) blaue Nadeln des Jodids abgeschieden.

6-Pyridinio-7-methylmercapto-heptatrien-(2.4.6)-al-(1)-thiolat-(7) (Aldehyd-betain): Zu der noch warmen Lösung von 0.96 g (2 mMol) des Salzes aus *VI* und „Zincke-Aldehyd“ in 25 ccm Methanol gibt man 2 ccm 2*n* NaOH. Die vorher violette Lösung wird braunrot; Geruch nach Methylanilin tritt auf. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle aus (0.42 g = 80% d. Th.), die mit Methanol gewaschen und aus 300 Tln. Methanol zu violetten Nadeln vom Schmp. 207° (Zers.) umkristallisiert werden.

$C_{13}H_{13}NOS_2$  (263.4) Ber. C 59.27 H 4.97 Gef. C 59.10 H 4.78

Das Betain ist in Chloroform weit besser löslich als in Methanol oder Äthanol.

#### Betain-cyanine vom Typ *XVI*

2.6-Dipyridinio-1.7-bis-methylmercapto-heptatrien-(1.3.5)-thion-(7)-thiolat-(1)-jodid: 1.25 g (4 mMol) *VI* werden mit 0.33 g (2 mMol) 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3) in 15 ccm Acetanhy-

drid auf 100° erhitzt, wobei eine grüne Lösung entsteht, aus der sich 0.85 g (80% d. Th.) grüne Kristalle abscheiden. Mit wenig Äthanol wird gewaschen; aus 100 Tln. Methanol kommen grüne Nadeln vom Schmp. 198°.

$C_{19}H_{19}N_2S_4J$  (530.5) Ber. C 43.01 H 3.61 J 23.92 N 5.28  
Gef. C 43.27 H 3.78 J 23.97 N 5.04

Das gleiche Produkt entsteht auch beim Erwärmen des Vinyl-pyridiniumsalzes XV mit einem Mol VI in Acetanhydrid.

*Kondensation in Äthanol:* Nach 2stdg. Kochen in 5 ccm Äthanol kristallisieren aus einem Ansatz von 0.62 g (2 mMol) VI und 0.16 g (1 mMol) *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)* 0.11 g (21% d. Th.) des Betain-cyanins aus; Schmp. 198° (aus Methanol). Mit Äther erhält man noch gelbe, lange Prismen (nach Umkrist. aus Äthanol) des *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)-methyl-anil-jodids* vom Schmp. und Misch-Schmp. 203°.

$C_{17}H_{19}N_2J$  (378.2) Ber. J 33.56 N 7.40 Gef. J 33.65 N 7.57

Das authent. Präparat bildet sich beim Erwärmen von *Methylanilino-propenal*, *Methylanilin* und *HJ* in Äthanol. Da auch bei der Cyaninbildung Methylanilin und *HJ* freiwerden, ist es verständlich, daß dort das gelbe Nebenprodukt entsteht.

*2.8-Dipyridinio-1.9-bis-methylmercapto-nonatetraen-(1.3.5.7)-thion-(9)-thiolat-(1)-jodid:* 0.53 g (2 mMol) *Aldehyd-betain* (aus VI und „Zincke-Aldehyd“) und 0.62 g (2 mMol) VI werden in 20 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad 10 Min. erwärmt. Nach Auflösung der Ausgangsprodukte scheiden sich 0.62 g (56% d. Th.) grüne Kristalle aus, die mit Methanol gewaschen und aus 400 Tln. Methanol zu hellgrünen, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 201° umkristallisiert werden.

$C_{21}H_{21}N_2S_4J$  (556.6) Ber. C 45.32 H 3.80 Gef. C 45.34 H 3.77

*Vinyl-pyridiniumsalze aus VI und substit. Benzaldehyden*

*1-[p-Dimethylamino-phenyl]-2-pyridinio-3-methylmercapto-propen-(1)-thion-(3)-jodid (XVII):* 1.55 g (5 mMol) *Jodid VI* und 0.75 g (5 mMol) *p-Dimethylamino-benzaldehyd* werden in 25 ccm Acetanhydrid 8 Min. auf 100° erhitzt. Aus der tiefroten Lösung werden 1.51 g (68% d. Th.) grüne Kristalle erhalten, die aus 11 Tln. Äthanol derbe, rechteckige Prismen vom Schmp. 201° bilden.

$C_{17}H_{19}N_2S_2J$  (442.4) Ber. C 46.15 H 4.33 S 14.50 Gef. C 45.78 H 4.29 S 14.49

Der gleiche Ansatz führt nach 4stdg. Kochen in 20 ccm Äthanol zu 0.87 g (39% d. Th.) des *Jodids XVII*, während etwa mit *m-Nitro-benzaldehyd* nur das Ausgangssalz VI (1.2 g = 77%) zurückerhalten wird.

*1-[p-Nitro-phenyl]-2-pyridinio-3-methylmercapto-propen-(1)-thion-(3)-perchlorat<sup>15)</sup>:* 1.42 g (5 mMol) *VI-Perchlorat* werden mit 1.30 g (8.6 mMol) *p-Nitro-benzaldehyd* in 10 ccm Äthanol + 0.40 ccm Pyridin 2 Stdn. gekocht. Aus der roten Lösung fällt bei 20° ein unreines Produkt, das aus 100 ccm Äthanol (Ausb. 0.25 g = 12% d. Th.), dann aus 50 ccm Äthanol und schließlich aus 75 ccm Wasser (harziger Rückstand) zu dunkelroten Blättchen vom Schmp. 242–243° (Schäumen) umkristallisiert wird.

$C_{15}H_{13}N_2O_2S_2ClO_4$  (416.9) Ber. C 43.20 H 3.14 N 6.72 Gef. C 43.41 H 2.91 N 6.81

*Schwefelkohlenstoffaddition an Anilinoformylmethyl-pyridiniumchlorid (XVIII-Chlorid) zu Verb. XIX:* 2 g (8 mMol) Salz, in 5 ccm Äthanol und 5 ccm Wasser gelöst, werden mit 0.6 ccm *Schwefelkohlenstoff* (10 mMol) und 4 ccm 2n methanol. NaOH kurze Zeit auf dem Wasser-

<sup>15)</sup> Versuch unseres Mitarbeiters, Herrn A. PEUSER.

bad erwärmt. Aus der roten Lösung scheiden sich 1.8 g rote Kristalle aus (90% d. Th.). Das Rohprodukt wird zunächst zur Entfernung des in geringer Menge mitentstandenen Xanthogenats von XVIII mit Methanol ausgekocht und dann aus mehr Methanol zu dichromatfarbenen Säulen vom Schmp. 150° (Zers.) umkristallisiert.

$C_{27}H_{24}N_4O_2S_2$  (500.6) Ber. C 64.76 H 4.83 N 11.19 O 6.39 S 12.81  
Gef. C 64.71 H 4.90 N 11.24 O 6.18 S 12.80

*XVIII-Xanthogenat*: 5 g (20 mMol) *XVIII-Chlorid* in 20 ccm Wasser werden mit 2 ccm *Schwefelkohlenstoff* und 10 ccm 2*n* methanol. NaOH unter Eiskühlung 15 Min. geschüttelt. Es scheiden sich 1.70 g (28% d. Th.) cremefarbene Kristalle aus, die mit Äther gewaschen werden (wird länger geschüttelt, so bildet sich XIX). Aus wenig Methanol wird unter Zusatz von Kohle zu rechteckigen, leicht cremefarbenen Tafeln vom Schmp. 142° (Zers.) umkristallisiert. Kein Verlust.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S_2$  (320.4) Ber. C 56.23 H 5.03 N 8.74 Gef. C 56.32 H 4.91 N 8.96

*1-Anilino-2-pyridinio-3-methylmercapto-propen-(2)-on-(1)-thiolat-(3) (XX)*: 0.92 g (5 mMol) *Betain des Jodids VI* in 8 ccm Chloroform werden mit 0.8 ccm *Phenylcyanat* einige Minuten erwärmt. Voluminöse, gelbe Kristalle scheiden sich aus, gefördert durch Petroläther; Ausb. 0.98 g (65% d. Th.). Aus Methanol kommen gelbe Rhomboeder vom Schmp. 185° (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2OS_2$  (302.4) Ber. C 59.57 H 4.67 N 9.26 Gef. C 59.71 H 4.72 N 9.33

Mit *Phenylsenfö*l entsteht analog die XX entsprechende Thio-Verbindung [thion-(1)- statt on-(1)]. Gelbe Nadeln vom Schmp. 173° (Zers.) (aus Methanol).

$C_{15}H_{14}N_2S_3$  (318.5) Ber. N 8.77 Gef. N 8.68

*Reaktion von XIX mit Methyljodid zu XX*: 0.50 g (1 mMol) XIX und wenig *Methyljodid* bilden beim Erwärmen in 5 ccm Methanol eine gelbe Lösung, aus der sich in der Kälte 0.10 g (32% d. Th.) gelbe Kristalle (XX) abscheiden. Schmp. und Misch-Schmp. 185° (Zers.). Äther fällt aus der Mutterlauge noch ein farbloses Produkt (0.20 g = 59% d. Th.), das aus Methanol zu Nadeln vom Schmp. 151° umkristallisiert wird. Das gleiche Produkt (Misch-Schmp.) entsteht aus *XVIII-Chlorid* und *KJ* in wäßriger Lösung.

$C_{13}H_{13}N_2OJ$  (340.1) Ber. N 8.23 Gef. N 8.22

*2-Mercapto-4.6-diphenyl-pyridin*: 3.1 g (10 mMol) *Methylestersalz VI* und 2.1 g (10 mMol) *Benzalacetophenon* werden in einer Mischung von 18 g Ammoniumacetat und 24 ccm Eisessig 1 Stde. erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man die rote Lösung mit Wasser und gewinnt durch Ausäthern 0.48 g (18% d. Th.) Kristalle: farblose Nadeln nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol vom Schmp. 197°.

$C_{17}H_{13}NS$  (263.3) Ber. N 5.32 S 12.18  
Gef. N 5.07 S 12.08 Mol.-Gew. 256 (nach RAST)

Das mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd gewonnene *Disulfid* bildet aus Äthanol farblose, schmale Prismen vom Schmp. 205°.

$C_{34}H_{24}N_2S_2$  (524.7) Ber. C 77.83 H 4.61 N 5.34 S 12.22  
Gef. C 77.27 H 4.48 N 5.39 S 12.64 Mol.-Gew. 505 (nach RAST)

*2.4-Diphenyl-piperidin*: 0.53 g *Mercapto-diphenylpyridin* werden in 50 ccm Äthanol 2 Stdn. mit 5 g Raney-Nickel gekocht. Der Rückstand des Filtrats liefert 0.28 g (30% d. Th.) *Pikrat*; gelbe, rhomboedrische Tafeln aus Äthanol vom Schmp. 193–194° (Misch-Schmp. mit 2.4-Diphenyl-pyridin-pikrat: ca. 170°).

$C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (466.4) Ber. C 59.23 H 4.76 N 12.01 Gef. C 58.86 H 4.66 N 12.00