

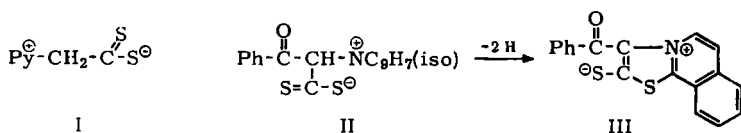
FRITZ KRÖHNKE und HANS HELMUT STEUERNAGEL¹⁾Zur Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *N*-methylen-aktive Pyridinium- und Isochinoliniumsalsze

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 29. November 1963)

N-Phenacyl-isochinoliniumbromid läßt auch bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff die gegenüber der entsprechenden Pyridiniumverbindung stärkere Positivierung der 1-Stellung hervortreten: Es entsteht das Thiazolo[2.3-*a*]isochinolinium-Ringsystem. Während *N*-[*p*-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid mit Schwefelkohlenstoff das erwartete Dithioessigsäurebetain bzw. dessen tiefblau lösliches Natriumsalz und mit Alkyljodid das *S*-Alkylbetain, weiterhin Äthylenmercaptale bildet, führt die analoge Umsetzung beim *p*-Nitro-, *p*-Cyan- und *p*-Chlor-benzyl-isochinoliniumbromid unter Dehydrierung zu einem Thiazolo[2.3-*a*]isochinoliniumbetain, das sich am Schwefel alkylieren läßt; daneben wird etwas Isochinolon gebildet.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid hatte sich in Methanol mit Schwefelkohlenstoff und einem Äquivalent Natriummethylat zum Dithioessigsäure-pyridiniumbetain (I) umgesetzt²⁾. *N*-Phenacyl-isochinoliniumbromid reagiert mit Schwefelkohlenstoff nur, wenn man durch Zugabe von überschüssiger 10*n* NaOH für sofortige Reaktion des primären³⁾, leicht veränderlichen C-Betains sorgt. Man erhält nach zweimaligem Chromatographieren und Umkristallisieren aus Aceton 17% d. Th. orangegelbe Nadeln, nach Analyse und Eigenschaften das unter Dehydrierung aus II entstandene 2-Mercapto-3-benzoyl-thiazolo[2.3-*a*]isochinoliniumbetain (III); der Benzoylrest wird dabei also nicht abgespalten. Methyljodid führt glatt in das *S*-Jodmethylat über.

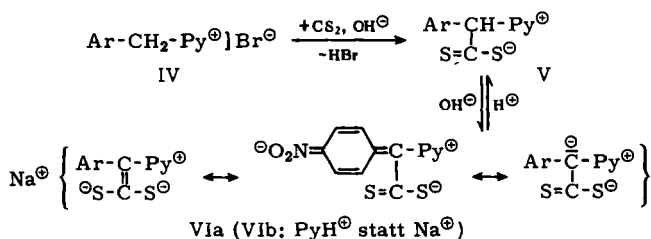


Auch die Reaktion von *N*-[*p*-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid (IV) mit Schwefelkohlenstoff bleibt nicht beim Primärprodukt (V) stehen, sondern es werden, am besten mit 2*n* NaOH in wäßrigem Pyridin, rotbraune Nadeln eines kristallwasserhaltigen Natriumsalzes der Formel VIa erhalten, das sich mit tiefblauer, wenig beständiger Farbe in Aceton, Pyridin oder Dimethylformamid löst: Die drei elektronensaugenden Reste an der Methingruppe von V machen deren Protonenabgabe möglich.

1) Dissertat. H. H. STEUERNAGEL, Univ. Gießen 1960.

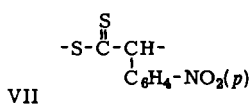
2) F. KRÖHNKE und K. L. GERLACH, Chem. Ber. 95, 1108 [1962].

3) F. KRÖHNKE und W. ZECHER, Chem. Ber. 95, 1128 [1962].



(Ar hier und im folgenden = (*p*)NO₂·C₆H₄)

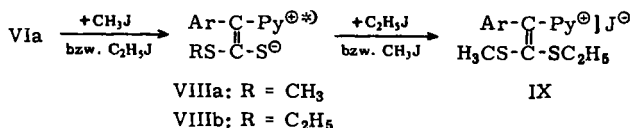
Beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure liefert das Natriumsalz VIa eine orange-rote Verbindung, deren Analyse gut auf die des eigentlich erwarteten Betains der Formel V paßt. Die Beziehung V ⇌ VIa ist reversibel, wengleich stets von Verlust durch Zersetzung begleitet.



Erhitzt man das Betain V über den Schmelzpunkt, so spaltet es Pyridin ab und geht in ein schwarzes Polymerisat über, das den Baustein VII in vielfältiger Verknüpfung enthalten könnte⁴⁾.

Die gelbbraune Lösung von V in Pyridin wird beim Erhitzen tiefblau. Die UV-Absorption ist dann fast gleich der des Natriumsalzes VIa in Dimethylformamid; es dürfte also das gleiche Anion vorliegen (VIb). Sowohl nach längerer Zeit bei Raumtemperatur als auch durch Zugabe von Wasser treten in der Lösung der Salze VIa oder VIb in organischen Basen (Pyridin oder Dimethylformamid → VIb) die Absorptionsbanden des Betains V auf, das sich aus der wäßrigen Lösung von VIa kristallisiert ausscheiden kann, wenn keine überschüssige Natronlauge zugegen ist.

Methyljodid führt das Natriumsalz VIa in das rotbraune *S*-Methyl-betain VIIIa über:



Daß dabei das S-Atom methyliert wird, war nach unseren früheren Erfahrungen⁵⁾ von vornherein wahrscheinlich. Den Beweis bringt das Auftreten von Methylmercaptan beim Erhitzen mit Anilin. Äthyljodid führt VIa analog in das *S*-Äthyl-betain VIIIb über. Alkyliert man VIIIa mit Äthyljodid in Eisessig weiter, so erhält man das Mercaptal IX. Das gleiche Jodid IX entsteht, wenn man VIIIb in Eisessig mit Methyljodid behandelt. Diese Identität ist nur mit der Annahme im Einklang, daß beide nucleophilen S-Atome alkyliert worden sind. Sie war auch dann nicht selbstverständlich, denn es hätten auch jeweils die *cis*- und die *trans*-Form entstehen können. Diese Alkylierungsversuche stützen zugleich die für VIIIa und VIIIb angenommene Konstitution und vor allem diejenige für das Betain V.

^{*)} Die Formel VIII gibt nur eine der möglichen Grenzformeln wieder.

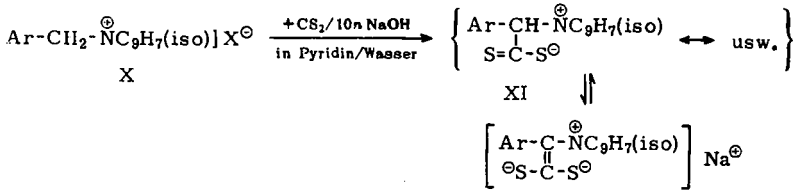
⁴⁾ S. dazu l. c.²⁾, S. 1108, unten.

⁵⁾ F. KRÖHNKE, K. GERLACH und K. E. SCHNALKE, Chem. Ber. 95, 1118 [1962].

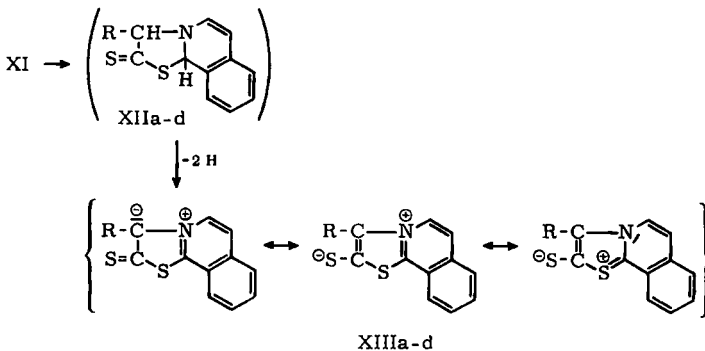
Recht ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Reaktion zwischen *N*-[*p*-Cyanbenzyl]-pyridiniumbromid und Schwefelkohlenstoff¹⁾, nur wird die Lösung des *V* entsprechenden Betains beim Erhitzen in Dimethylformamid nicht, wie dort (*aci*-Nitro-Form!) tiefblau, sondern nur gelbrot. *N*-[*o*-Nitro-benzyl]- und *N*-[2,4-Dinitrobenzyl]-pyridiniumbromid, ferner *N*-[*p*-Chlor-benzyl]- und viele weitere *N*-Benzylpyridiniumsalze, reagierten unter den angewandten Bedingungen nicht mit Schwefelkohlenstoff.

Vergleichbare *N*-Methylengruppen in *Isochinolinium*- und *Chinolinium*salzen sind in alkalischer Lösung erheblich weniger reaktiv als die in Pyridiniumsalzen; auch gehen hier die entstehenden Betaine mitunter schneller in die reaktionslose Pseudobasenform über, als die Reaktion mit einem elektrophilen Reagens erfolgen kann³⁾.

Läßt man Schwefelkohlenstoff auf *N*-[*p*-Nitro-benzyl]-isochinoliniumsalz (*X*) in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat einwirken, so erhält man lediglich das schwerlösliche Xanthogenat (Schmp. 104°): das Natriummethylat reagiert bereits mit dem Schwefelkohlenstoff, bevor es aus *X* ein Proton abspalten kann. Erst mit 10*n* NaOH in wäßrigem Pyridin kommt das Carbanion von *X* ins Spiel. Das in zwei Modifikationen (s. unten) kristallisierende Reaktionsprodukt war aber asche-frei; es lag also kein Natriumsalz wie in *VIa* vor. Das ermittelte Molekulargewicht war mit der Formel *XI* im Einklang:



Indessen zeigte die Analyse gegenüber *XI* einen Mindergehalt von zwei H-Atomen. Überdies machen auch die erhebliche thermische Stabilität, der hohe Schmelzpunkt

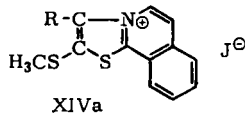


a: R = (*p*)NO₂ · C₆H₄

b: R = (*p*)CN · C₆H₄

c: R = C₆H₅-CH=CH-

d: R = (*p*)Cl · C₆H₄



(305°) sowie das IR-Spektrum (s. weiter unten), schließlich das Verhalten gegenüber Alkylhalogenid (weiter unten) vielmehr die Konstitution XIII wahrscheinlich. Danach hat also XI den Ring zum Thiazolin XII geschlossen, das unter Verlust von zwei H-Atomen, wie er bei Thiazolinen besonders leicht erfolgt⁶⁾, in das bisher anscheinend nicht bekannte Thiazolo[2.3-*a*]isochinolinium- oder 1-Thia-benzpyrrocolin-Ringsystem (XIII) übergegangen ist⁷⁾.

Das Betain XIIIa bildet, je nach dem zur Darstellung benutzten Lösungsmittel (Dioxan oder Pyridin), rote Tafeln oder schwarze Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt; oberhalb von 200° ist die rote Form stabil.

Der Unterschied zu den Verhältnissen in der Pyridinium-Reihe ist nach allen bisherigen Erfahrungen verständlich. Im Isochinolinium-Kation kommt die positionierte, elektrophile 1-Stellung viel leichter zum Zuge. So führt zum Beispiel Ammoniak bei *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid die „Säurespaltung“⁸⁾ herbei, während *N*-Phenacyl-isochinoliniumbromid damit in das Ringsystem des Imidazo-isochinolins übergeht³⁾. Das IR-Spektrum des fraglichen Betains zeigt eine intensive Bande bei 1350/cm, die als C=S-Valenzschwingung gedeutet werden kann. Eine starke Bande in diesem Bereich besitzt auch das 2-Methyl-benzthiazol-thion.

Die beim Übergang der nicht isolierten Dihydroverbindung XII in das vollaromatische Betain XIII abgegebenen H-Atome könnten vom Isochinolinrest eines zweiten Moleküls XII aufgenommen worden sein. Solche Disproportionierungen von Dihydroisochinolinen sind im Prinzip lange bekannt⁹⁾. Es können vier H-Atome von X oder auch von XI zum betr. Tetrahydroisochinolin-Derivat aufgenommen werden; daher ist es verständlich, daß die Ausbeute 50% d. Th. übersteigt.

Außerdem ist mit einer weiteren Nebenreaktion von XI aus zu rechnen: der über die Pseudobase erfolgenden Dehydrierung zum *Isochinolon*. Die Bildung der Pseudo-(Carbinol-)Base aus einem *N*-methylen-aktiven Cyclimmoniumsalz ist in dem Maße begünstigt, als die Neigung abnimmt, ein reaktives Carbanion zu bilden. In Übereinstimmung damit sank die Ausbeute an Thiazolo[2.3-*a*]isochinoliniumbetain beim Übergang vom *p*-Nitro- (XIIIa, bis 66% d. Th.) über das *p*-Cyan- (XIIIb, 40% d. Th.) und das Styryl- (XIIIc, R = C₆H₅CH=CH-, 34% d. Th.) zum *p*-Chlor-Analogen (XIII d, 20% d. Th.). Nur im letzteren Falle gelang es, das erwartete *N*-[*p*-Chlor-benzyl]-isochinolon-(1)¹⁰⁾ (6% d. Th.) zu isolieren.

Betaine des Typus XIII sind gegen Alkalien recht beständig; konz. Salzsäure löst, doch scheiden sich beim Verdünnen die Betaine wieder ab, während Äther hellgelbe Hydrochloride fällt, die beim Liegen an der Luft unter Chlorwasserstoff-Abgabe die

6) H. P. LANKELMA und P. X. SHARNOFF, J. Amer. chem. Soc. 53, 2654 [1931], zitiert aus R. C. ELDERFIELD, „Heterocyclic Compounds“, Bd. V, S. 508, 535, Verlag J. Wiley and Sons, Inc., New York 1957.

7) Darüber haben wir schon kurz berichtet: F. KRÖHNKE und H. H. STEUERNAGEL, Angew. Chem. 73, 26 [1961].

8) S. darüber F. KRÖHNKE, Angew. Chem. 65, 607 [1953].

9) H. DECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2568 [1903]; s. auch F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] 95, 1266, 1738 [1909].

10) R. D. HAWORTH und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 127, 1434 [1925].

Betaine zurückliefern. Methyljodid gibt mit XIIIa das gut kristallisierte Salz XIVa, in dem der Methylrest erwartungsgemäß an den nucleophilen Schwefel getreten ist; beim Erhitzen mit Anilin tritt starker Methylmercaptan-Geruch auf¹¹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Mercapto-3-benzoyl-thiazolo[2.3-a]isocholiniumbetain (III): 3.29 g (10 mMol) *N-Phenacyl-isocholiniumbromid* wurden, in 40 ccm Dioxan und 20 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* und 15 ccm 10 n NaOH versetzt und 10 Min. lang geschüttelt. Die Lösung wurde blutrot, und nach etwa 3 Min. begannen sich gelbe Nadelchen abzuscheiden. Nach 24 Stdn. wurde abgesaugt, mit Wasser und Methanol alkalifrei gewaschen und bei 100° getrocknet: 1.23 g gelbes Rohprodukt, das bei 220° geschmolzen war (Sintern ab 193°). Es wurde, in einer gerade hinreichenden Menge Methylenchlorid gelöst, auf eine 40 cm lange Säule von Aluminiumoxid (Al₂O₃, basisch, Woelm) gegeben, wobei die gelbe Front bis zur Mitte der Säule gelangte. Dann wurde mit Aceton (in dem das Phenacyl-isocholiniumbetain schwer löslich ist) entwickelt, bis die abtropfende Lösung heller wurde. Die gelborangefarbene Lösung wurde auf 30 ccm eingeengt. Es kristallisierten gelbe Nadeln aus, die nochmals auf die gleiche Weise eine Aluminiumoxid-Säule passierten. Schließlich wurde das Produkt aus Aceton umkristallisiert und bei 100° getrocknet: 0.545 g (17% d. Th.) tiefgelbe Nadeln, Schmp. 263 bis 264°.

C₁₈H₁₁NOS₂ (321.4) Ber. C 67.26 H 3.45 N 4.36 S 19.95
Gef. C 67.40 H 3.41 N 4.53 S 20.56

S-Jodmethylat von III: 0.321 g III wurden mit 0.3 ccm *Methyljodid* in Eisessig 30 Min. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten 0.365 g (79% d. Th.) hellgelbe Nadeln aus Äthanol/Wasser Schmp. 234–236° (140° trocken).

C₁₉H₁₄NOS₂J (463.3) Ber. N 3.21 Gef. N 3.50

Beim Erhitzen dieses Jodids mit Anilin trat Mercaptan-Geruch auf.

Natriumsalz der Pyridinio-[p-nitro-phenyl]-dithioessigsäure (VIa): 2.95 g *N-[p-Nitrobenzyl]-pyridiniumbromid* (10 mMol) wurden in einer Mischung von 10 ccm Pyridin und 10 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt und unter anschließendem Schütteln 10 ccm 2 n NaOH zugegossen. Aus violetter Lösung fiel ein steifer Brei rotbrauner Nadeln. Man kühlte 1 Stde. im Eisschrank, saugte scharf ab, wusch mit wenig kaltem Aceton/Wasser (1:1) und schließlich mit reinem Aceton: 3.18 g (84% d. Th.) nach zweitägigem Trocknen im Vakuumexsikkator über Diphosphorpentoxid; der Kristallwassergehalt wurde zu 3.5 H₂O ermittelt (ber. 16.80%, gef. 16.65% Verlust). Das getrocknete Produkt nimmt beim Liegen an der Luft 3 bis 5 Moll. Wasser auf.

0.6 g Rohprodukt wurden in 40 ccm Wasser unter Zugabe von 2 ccm 2 n NaOH (Zurückdrängen der Hydrolyse!) weitgehend gelöst, vom unlöslichen schwarzen Rückstand abfiltriert, mit 20 ccm Aceton sowie 4 ccm 10 n NaOH versetzt und gut umgerührt. Nach 1 stdg. Belassen im Eisschrank wurde abgesaugt, zweimal mit je 3 ccm kaltem Aceton/Wasser (2:1), sodann mit 6 ccm Aceton gewaschen und bei 80° 1/2 Stde. getrocknet: 0.34 g braune Nadeln, die ab 145° zu dunkeln begannen und ab 170° sinterten. λ_{max} (log ε) 268 (4.1), 580 mμ (4.0).

Na[C₁₃H₉N₂O₂S₂·3.5 H₂O (375.4) Ber. C 41.59 H 4.30 N 7.46 S 17.08 H₂O 16.80
Gef. C 41.17 H 4.26 N 7.59 S 17.46 H₂O 17.07

¹¹⁾ Über die Einwirkung von Natronlauge auf XIVa, die offenbar unter Öffnung des Thiazolringes (vgl. dazu R. C. ELDERFIELD, „Heterocyclic Compounds“, Bd. V, S. 495, New York 1957) zu einem tiefvioletten (*aci*-Nitro-Form!) Isochinolon führt, s. l. c.¹⁾, S. 66–69.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom hinterblieb (das Produkt enthält zwei Atome Schwefel auf ein Atom Natrium) Natriumsulfat als klare Schmelze. Bei quantitativer Überführung des Natriums in Natriumsulfat waren als Rückstand zu erwarten: 18.92%, bez. auf die Einwaage. Gef. 18.76%. Analyse des Rückstandes (Natriumsulfat): Ber. 67.62% SO₄, gef. 67.25% SO₄.

Das Natriumsalz löst sich, frisch dargestellt, nur wenig in Aceton, gut in Pyridin oder Dimethylformamid, stets mit tiefblauer Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet, bei Zugabe von festem Natriumhydroxid aber wieder erscheint.

In Wasser löst sich das Natriumsalz gut mit blutroter Farbe. In größerer Verdünnung erfolgt Trübung durch Hydrolyse. Am weitaus leichtesten löst sich das Natriumsalz in *Methanol* mit dunkelroter Farbe. Man kann es daher reinigen, indem man die Methanollösung filtriert und das Methanol i. Vak. entfernt.

N-[*α*-Dithiocarboxy-*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumbetain (V): 1.54 g (4 mMol) Natriumsalz VIa (Mol.-Gew. mit 4 Moll. H₂O 384.4) wurden bei Raumtemp. in 400 ccm Wasser unter Zugabe von 20 ccm 2*n* NaOH gelöst und filtriert. Versetzte man die blutrote Lösung bei 20° unter gutem Umrühren mit 3 ccm 2*n* Natriumacetat und 25 ccm 2*n* HCl (pH 6), so fiel ein orangebrauner Niederschlag aus, der nach 1 Stde. abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurde. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid 0.975 g (84.0% d. Th.), Schmp. 78–79° (Zers.). Dieses Rohprodukt wurde in der 1000fachen Menge Wasser suspendiert und einige Minuten auf 60–70° erhitzt. Nach Filtrieren und Abkühlen schieden sich über Nacht in geringer Menge hellbraune Würfel vom Schmp. 78–79° (Zers.) aus. λ_{max} (log ε) 268 (4.1), 340 (4.0), 505 mμ (3.4).

C₁₃H₁₀N₂O₂S₂ (290.4) Ber. C 53.78 H 3.47 N 9.65 O 11.02 S 22.09
Gef.*) C 53.43 H 3.51 N 9.90 O 11.69 S 21.82

*) Lufttrocken.

Beim Erhitzen auf 115° entweichen 26.8% Pyridin (ber. für 1 Mol. Pyridin 27.2%); es hinterblieb ein schwarzes Produkt mit 6.95% Stickstoff; ber. für ein Polymerisat gemäß Formel VII: N = 6.64%. Die hellbraunen Lösungen in Pyridin und besonders in Dimethylformamid wurden beim Erhitzen tiefblau (→ VIb).

Rückbildung des Natriumsalzes VIa: Das Betain V wird in möglichst wenig Aceton unter schwachem Erwärmen gelöst, mit *n* NaOH auf das Doppelte verdünnt, gut umgerührt und kalt aufbewahrt. Nach 1 Stde. kann man die braunen Nadeln des Natriumsalzes VIa absaugen.

N-[*α*-(Mercapto-methylmercapto-methylen)-*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumbetain (VIIIa): 6.16 g (16 mMol) Natriumsalz VIa wurden in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat in einem verschlossenen Kolben 10 Min. lang mit 1.2 ccm Methyljodid geschüttelt. Nach Aufhellung der dunkelroten Lösung nach Orange schied sich ein dunkler, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und nach kurzem Trocknen auf Ton in 80 ccm Pyridin (oder Dimethylformamid) bei Wasserbadtemperatur gelöst wurde; nach dem Filtrieren wurde durch allmähliche Zugabe von 250 ccm Wasser gefällt. Nach 1 stdg. Eiskühlung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet: 2.34 g (48.0% d. Th.) braune, büschelige Nadeln vom Schmp. 172–173°.

Das Betain VIIIa ist in Dimethylformamid und Pyridin in der Hitze gut löslich, weniger in heißem Aceton; in Wasser ist es unlöslich. Aus kalter verd. Salzsäure kann es mit Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung wieder gefällt werden; so ist auch die Reinigung des Rohproduktes möglich.

Beim Erhitzen mit *Anilin* tritt starker Geruch nach *Methylmercaptan* auf. λ_{\max} (log ϵ) 268 (4.2), 500 $m\mu$ (4.35).

$C_{14}H_{12}N_2O_2S_2$ (304.4) Ber. C 55.24 H 3.97 N 9.21 O 10.51 S 21.07
Gef.*) C 54.84 H 3.91 N 9.37 O 11.20 S 21.19

*) Getrocknet.

N-[α -(*Mercapto-äthylmercapto-methylen*)-*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumbetain (*VIIIb*): Der wie beim Methylester *VIIIa* aus 3.84 g (10 mMol) *Natriumsalz VIa* (mit 4 H₂O) und 1.6 ccm *Äthyljodid* erhaltene, dunkle Niederschlag wurde alsbald abgesaugt oder durch Dekantation abgetrennt, mit Wasser einmal abgespült und mit 10 Portionen von je 10 ccm *n* HCl ausgezogen. Die vereinigten salzsauren Lösungen schüttelte man mit wenig Aktivkohle durch, filtrierte und fällte aus dem gelben Filtrat durch Zugabe von 2 *n* NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion einen braunroten, mikrokristallinen Niederschlag, der abgesaugt und nochmals auf die gleiche Weise aus *n* HCl umgefällt wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde kurz auf Ton getrocknet und dann bei 60–80° in etwa 20 ccm Dimethylformamid gelöst und filtriert, wobei ein farbloser, anorganischer Rückstand auf dem Filter verblieb. Aus dem dunkelroten Filtrat fällte man durch vorsichtige Zugabe von 20 ccm Wasser unter Reiben rotbraune, büschelige Nadeln, die nach 20 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator bei Raumtemp. über P₂O₅ getrocknet wurden: 1.104 g (34.8% d. Th.), Schmp. 165°.

$C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ (318.4) Ber. C 56.58 H 4.43 N 8.80 S 20.14
Gef. C 56.40 H 4.39 N 8.95 S 19.73

N-[α -(*Methylmercapto-äthylmercapto-methylen*)-*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumjodid (*IX*)

a) 0.305 g (1 mMol) *VIIIa* wurden in 2 ccm Eisessig mit 0.5 ccm *Äthyljodid* 1 Stde. lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich auf Zusatz von 10 ccm Äther ein braunes Öl aus, das beim Reiben zu einer gelben, kristallinen Masse erstarrte: 0.415 g (90.0% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 185–187°. Aus wenig heißem Eisessig (zweimal) tiefgelbe Prismen vom Schmp. 188–189°.

b) 0.318 g (1 mMol) *VIIIb* wurden wie unter a) mit 0.5 ccm *Methyljodid* umgesetzt und wie dort gereinigt: 0.385 g (85.5% d. Th.) tiefgelbe Prismen vom Schmp. 188–189° (aus wenig Eisessig). Misch-Schmp. der auf beiden Wegen gewonnenen Salze 188–189°. Die Substanzen wurden bei 130° zur Analyse getrocknet. λ_{\max} (log ϵ) 268 (4.2), 360 $m\mu$ (4.05). IR-Spektren: s. I. c. 1), S. 21.

$C_{16}H_{17}N_2O_2S_2$ J (460.4) Ber. N 6.08 Gef. N 6.29 (Weg a) N 6.21 (Weg b)

2-Mercapto-3-[*p*-nitro-phenyl]-thiazolo[2,3-*a*]isochinoliniumbetain (*XIIIa*): 30 g (0.1 mMol) *N*-[*p*-Nitro-benzyl]-isochinoliniumchlorid (X, X = Cl) wurden in 100 ccm Dioxan und 100 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren mit 70 ccm Schwefelkohlenstoff und 100 ccm 11 *n* NaOH versetzt. Man rührte noch 1 Stde. bei Raumtemp., ließ über Nacht stehen, saugte ab, wusch mit warmem Wasser alkalifrei und trocknete bei 100°: 22.5 g (66% d. Th.) rote Tafeln vom Schmp. 300–302°.

$C_{17}H_{10}N_2O_2S_2$ (338.4) Ber. C 60.34 H 2.98 N 8.28 O 9.46 S 18.95
Gef. C 60.43 H 2.96 N 8.30 O 9.69 S 18.84

Mol.-Gew. 363, 356 (kryoskop. in β -Naphthol)

Das *Betain XIIIa* löst sich in Pyridin, Dimethylformamid und Eisessig beim Erhitzen, weniger in Chloroform und Aceton, schlecht in Äthanol; in Wasser, Äther und Petroläther ist es unlöslich.

Bei Behandlung der Substanz mit Natronlauge zeigte sich keine Veränderung, auch nicht beim Erhitzen. Die wäßrige Phase blieb farblos. In konz. Salzsäure bildete sich eine gelbliche Lösung. Bei Zusatz von Wasser schied sich das Betain XIII a wieder aus.

Die gelbrote Lösung in Chloroform lieferte beim Schütteln mit wäßr. Lösungen von Schwermetallsalzen (Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+}) braune, schleimige Fällungen.

Wurde bei der Darstellung des Betains XIII a als Lösungsmittel *Pyridin* anstelle von *Dioxan* verwendet, so entstand eine tiefblaue Lösung. Im Verlauf einer Stunde wechselte die Farbe über ein schmutziges Grauviolett nach Dunkelrotbraun, wobei sich das Betain XIII a in schwarzen Nadeln (manchmal in roten Tafeln) abschied, die die gleiche chemische Zusammensetzung und den gleichen Schmp. wie die roten Tafeln besaßen. Oberhalb von 200° wandelte sich die schwarze in die rote Form um. In Lösung zeigten beide die gleiche Farbe. Die schwarzen Nadeln kamen auch, wenn man aus einer nicht zu konzentrierten Pyridinlösung mit viel Wasser rasch fällte; die roten Tafeln erschienen beim Umkristallisieren aus heißem Pyridin.

Die Lösung des Betains XIII a in Eisessig lieferte mit ätherischer Salzsäure ein hellgelbes Hydrochlorid, das sich an der Luft wieder in das Betain zurückverwandelte.

2-Mercapto-3-[p-cyan-phenyl]-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumbetain (XIIIb): 0.65 g (2 mMol) *N-[p-Cyan-benzyl]-isochinoliniumbromid* wurden, in 10 ccm *Dioxan* und 5 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm *Schwefelkohlenstoff* und 5 ccm *10n NaOH* versetzt und 10 Min. geschüttelt. Die weitere Aufarbeitung wie bei XIII a erbrachte rote Tafeln (aus 150 Tln. Pyridin; Einengen nach Filtrieren der Lösung!), Schmp. $325-327^\circ$ (Zers.); Ausb. 44.6% d. Th.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (318.4) Ber. N 8.80 Gef. N 8.94, 9.05

2-Mercapto-3-styryl-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumbetain (XIIIc): 3.26 g (10 mMol) *N-Cinnamyl-isochinoliniumbromid* wurden, in 6 ccm *Pyridin* und 3 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm *Schwefelkohlenstoff* und 2 ccm *10n NaOH* versetzt und umgeschüttelt. Die Lösung wurde innerhalb weniger Sekunden blutrot, und schon nach wenigen Minuten begannen sich rote Nadeln abzuscheiden. Man kühlte 2 Stdn., saugte ab und wusch mit warmem Wasser: 1.09 g (34.2% d. Th.). Rote Nadeln aus 50 Tln. *Pyridin* vom Schmp. $271-272^\circ$ (Zers.). Zur Analyse wurde bei 150° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (319.4) Ber. C 71.44 H 4.10 N 4.39 S 20.07
Gef. C 71.59 H 4.18 N 4.51 S 20.46

2-Mercapto-3-[p-chlor-phenyl]-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumbetain (XIII d): 16.73 g (50 mMol) *N-[p-Chlor-benzyl]-isochinoliniumbromid* wurden, in 120 ccm *Dioxan* und 60 ccm Wasser gelöst, mit 60 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 60 ccm *10n NaOH* hielt man die Mischung unter häufigem Umschwenken 30 Min. bei 45° , beließ noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und weitere 2 Stdn. im Eisschrank, saugte ab und wusch mit warmem Wasser alkalifrei. Nach dem Trocknen bei 130° verblieben 2.76 g (16.8% d. Th.). Aus 30 Tln. heißem *Pyridin* kamen gelbrote Stäbchen vom Schmp. $277-279^\circ$ mit hell-gelbroter Fluoreszenz im UV-Licht. Zur Analyse wurde bei 150° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClNS}_2$ (327.8) Ber. C 62.28 H 3.07 Cl 10.81 N 4.27
Gef. C 62.29 H 3.10 Cl 10.41 N 4.39

Mol.-Gew. 284, 282 (kryoskop. in Phenol)

Aus der Lösung in konz. Salzsäure fiel das Betain beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Aus der Lösung in Eisessig wurde mit äther. Salzsäure ein gelbliches *Hydrochlorid* gefällt,

das an der Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoff wieder in das Betain überging. Das *Perchlorat* wurde aus der Lösung des Betains in Eisessig durch Zutropfen von 70-proz. Perchlorsäure gefällt: farblose Nadeln vom Schmp. 200° (Zers.).

N-[p-Chlor-benzyl]-isochinolon-(1) (als Nebenprodukt): Nach dem Absaugen des Betains XIII d wurde die obere dunkelrote Schicht der Mutterlauge von der unteren abgetrennt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, das dabei die obere Schicht bildet. Die dunkle untere Phase wurde nach Eindunsten auf Ton getrocknet und mit Aceton ausgekocht. Der Filterrückstand enthielt u. a. noch etwas Betain. Das acetonische Filtrat wurde stark eingengt; bei 0° fiel daraus ein hellbraunes Produkt. Es wurde mehrmals aus Aceton umkristallisiert, dann in Benzol gelöst, mit Aktivkohle geschüttelt und durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Trocknen i. Vak. über Paraffin-Schnitzeln erbrachte aus obigem Ansatz 0.54 g *N-[p-Chlor-benzyl]-isochinolon-(1)* vom Schmp. 146–147°. Das Produkt zeigte im UV-Licht gelbgrüne Fluoreszenz, die von einem in Spuren noch enthaltenen Begleitstoff herrühren dürfte, da reines *N-[p-Chlor-benzyl]-isochinolon-(1)* nicht fluoresziert. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe mit einem authent. Produkt¹²⁾ (keine Depression). Zur Analyse wurde i. Vak. getrocknet.

$C_{16}H_{12}ClNO$ (269.7) Ber. C 71.25 H 4.49 N 5.19 O 5.93
Gef. C 70.92 H 4.33 N 5.35 O 5.90

2-Methylmercapto-3-[p-nitro-phenyl]-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumjodid (XIV a): 0.677 g (2 mMol) *Betain XIII a* wurden in 20 ccm Eisessig mit 1 ccm *Methyljodid* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wurde dabei gelborange und schied beim Erkalten tiefgelbe, prismatische Stäbchen aus: 0.950 g (98.8% d. Th.). Das Rohprodukt wurde in 45 ccm Äthanol unter Zusatz von 15 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und im Eisschrank 1 Stde. stehengelassen. Nach Absaugen und Trocknen bei 100° 0.760 g goldgelbe Nadeln mit Schmp. 265–267° (Zers.).

$C_{18}H_{13}N_2O_2S_2J$ (480.3) Ber. C 45.01 H 2.73 N 5.83 S 13.35
Gef. C 45.10 H 2.99 N 5.96 S 12.85

Beim Erhitzen mit Anilin trat starker Geruch nach Methylmercaptan auf.

Mit *Äthyljodid* anstelle von *Methyljodid* gelangt man ebenso zum *2-Äthylmercapto-3-[p-nitro-phenyl]-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumjodid* (XIV a, C_2H_5 statt CH_3): Goldgelbe, oft bikonvex geformte Nadeln, Schmp. 269–270° (Zers.). Ausb. 93% d. Th.

$C_{19}H_{15}N_2O_2S_2J$ (494.4) Ber. C 46.16 H 3.06 J 25.67 N 5.67 S 12.97
Gef. C 46.11 H 3.29 J 25.60 N 5.79 S 12.63

Auch dieses Salz entwickelt beim Erhitzen mit Anilin starken Geruch nach Mercaptan.

2-Methylmercapto-3-[p-chlor-phenyl]-thiazolo[2.3-a]isochinoliniumjodid wurde aus XIII d analog dargestellt; Ausb. 95% d. Th., Schmp. aus 35 Tln. Eisessig 268–270° (Zers.).

$C_{18}H_{13}ClNS_2J$ (469.8) Ber. N 2.98 Gef. N 3.14, 3.19

Beim Erhitzen des Salzes mit Anilin trat Mercaptan-Geruch auf.

¹²⁾ R. D. HAWORTH und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 127, 1434 [1925].