

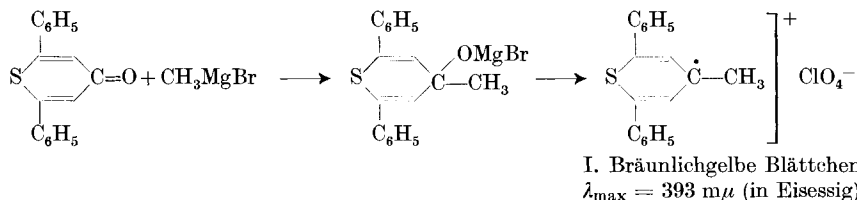
## 24. Über Thiopyryloxyane

von R. Wizinger und P. Ulrich.

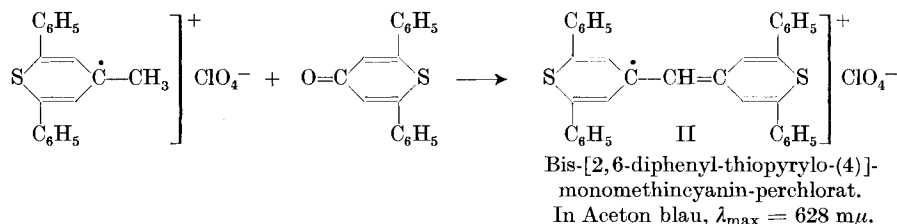
(14. XII. 55.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass 2,4,6-Triarylpyryliumsalze und ihre Vinylenhomologen sich mit Natriumsulfid in wässrig-acetonischer Lösung leicht in die analogen Thiopyryliumsalze überführen lassen<sup>1)</sup>, versuchten wir, diese Reaktion noch auf einige der von R. Wizinger & O. Riester<sup>2)</sup> entdeckten sym. Tetraarylpyryloxyane zu übertragen. Diese Versuche führten aber nicht zum Ziel. Wir griffen daher auf alte Vorversuche von R. Wizinger & Fr. A. Grüne zurück, wonach das aus 2,6-Diphenylthiopyron und Methylmagnesiumbromid erhältliche 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumsalz leicht mit Dimethylaminobenzaldehyd und Orthoameisensäureester zu kondensieren vermag<sup>3)</sup>.

Wir arbeiteten zunächst das Verfahren zur Darstellung von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumsalz etwas aus und erhielten das Perchlorat in analysenreiner Form in genügender Ausbeute:



Interessanterweise lässt sich dieses Thiopyryliumsalz schon in Essigsäureanhydrid mit 2,6-Diphenylthiopyron glatt zur Kondensation bringen. Damit war das erste sym. Thiopyrylomonomethinecyanin gefasst:

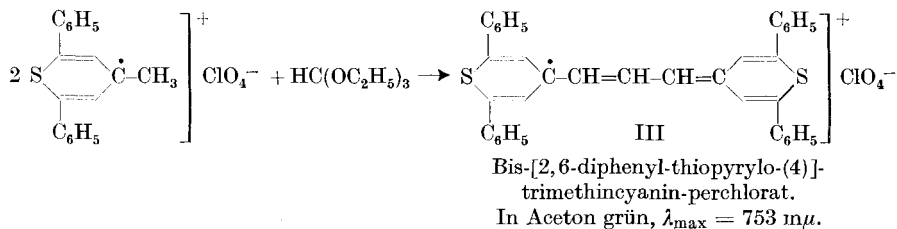


<sup>1)</sup> R. Wizinger & P. Ulrich, *Helv.* **39**, 207 (1956).

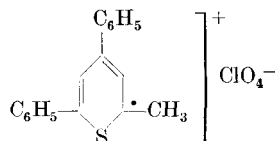
<sup>2)</sup> O. Riester, Diss. Bonn 1937.

<sup>3)</sup> R. Wizinger & A. Grüne, 1934; unveröffentlicht. Die Versuche mussten damals aus äusseren Gründen abgebrochen werden.

Auch die Kondensation mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid und wenig Pyridin verlief gut:



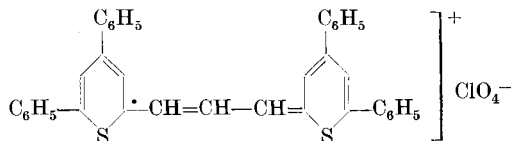
Zur Darstellung der isomeren Thiopyryloeyanine mit der Methinkette in 2-Stellung musste erst das 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyryliumsalz synthetisiert werden. Da das 4,6-Diphenylthio- $\alpha$ -pyron noch nicht bekannt ist, dachten wir an die Umwandlung des gut zugänglichen 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalzes in das Thiopyryliumsalz mit unserer Natriumsulfidmethode. Gross schienen die Erfolgsaussichten allerdings nicht zu sein, denn das genannte Pyryliumsalz geht mit alkalischen Reagenzien in dunkelrote bis blaue Produkte unbekannter Konstitution über. Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen hatten wir zu unserer eigenen Überraschung doch Glück. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man Ausbeuten von 40–50%:



IV. 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat.  
Bräunlichgelbe Nadeln.  $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ m}\mu$  (in Eisessig und  $\text{HClO}_4$ ).

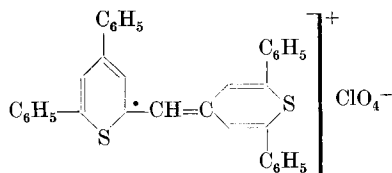
Da, wie erwähnt, das Diphenyl- $\alpha$ -thiopyron nicht bekannt ist, versuchten wir die Synthese des Monomethins nach der klassischen Methode der Einwirkung von 1 Mol Alkylnitrit auf 2 Mol Methylthiopyryliumsalz. Aus den typischen Methinkomponenten bilden sich so unter Abspaltung von Blausäure und Wasser Monomethine. In unserem Falle konnten wir aber kein definiertes Produkt fassen.

Dagegen erhielten wir mit Orthoameisenester ohne jede Schwierigkeit das Trimethin:



V. Bis-[4,6-diphenylthiopyrylo-(2)]-trimethincyanin-perchlorat.  
In Aceton olivgrün,  $\lambda_{\text{max}} = 820 \text{ m}\mu$ .

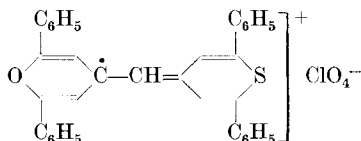
Mit den zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien besteht die Möglichkeit, auch unsymmetrische Cyanine aufzubauen. So konnten wir denn auch einfach durch Kondensation in Essigsäureanhydrid folgende Typen fassen:



VI. [4,6-Diphenylthiopyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Aceton grünblau,  $\lambda_{\max} = 650 \text{ m}\mu$ .

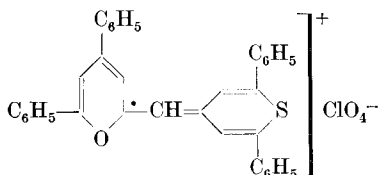
Aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und 2,6-Diphenylthiopyron.



VII. [2,6-Diphenylpyrylo-(4)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Aceton rotstichig blau,  $\lambda_{\max} = 588/590 \text{ m}\mu$ .

Aus 2,6-Diphenylthiopyron und 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz.

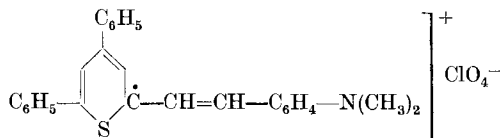


VIII. [4,6-Diphenylpyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Eisessig blau,  $\lambda_{\max} = 630 \text{ m}\mu$ .

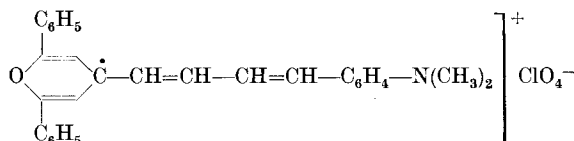
Aus 2,6-Diphenylthiopyron und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz.

Bei der grossen Reaktionsfreudigkeit der beiden isomeren Methyl-diphenylthiopyryliumsalze lassen sich auch Kondensationen mit aromatischen Aldehyden,  $\omega$ -Aldehyden u. a. mehr durchführen. Gewissermassen als erste Belege dafür stellten wir folgende Farbsalze dar:

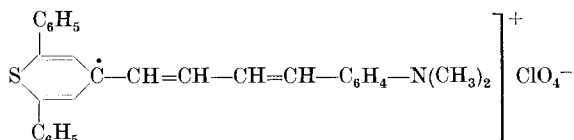


IX. Aus IV und Dimethylaminobenzaldehyd.

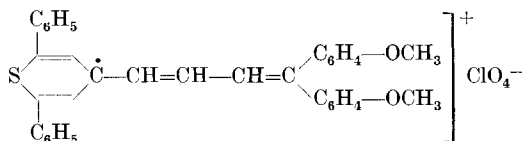
In Eisessig blaugrün,  $\lambda_{\max} = 685 \text{ m}\mu$ .



X. Aus 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz und Dimethylaminozimtaldehyd.  
In Aceton grün,  $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ m}\mu$ .



XI. Aus I und Dimethylaminozimtaldehyd.  
In Eisessig grün,  $\lambda_{\text{max}} = 755\text{---}760 \text{ m}\mu$ .



XII. Aus I und Dianisylacrolein. In Eisessig blau,  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ m}\mu$ .

Naturgemäss erscheinen hier breite Variationsmöglichkeiten offen zu stehen, insbesondere ist an die Synthese von Merocyaninen, z. B. mit Oxythionaphthaldehyd, Indandionaldehyd u. a. m. zu denken.

Farbsalz IX ist identisch mit dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Produkt XVI aus dem analogen Pyryliumfarbsalz und  $\text{Na}_2\text{S}$ . Verbindung X wurde zu Vergleichszwecken hergestellt, um den bathochromen Einfluss des  $-\text{S}-$ -Ringschlusses festlegen zu können.

Durch die Erschliessung der symmetrischen und unsymmetrischen Thiopyryloxyane zeichnen sich einige interessante farbtheoretische Probleme ab. Ihre Behandlung soll besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben<sup>4)</sup>. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, dass Verbindung V von allen bisher bekannten Trimethinen mit unsubstituierten Endgliedern die längstwellige Absorption zeigt.

### Experimenteller Teil.

I. 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Zu 0,3 g Magnesiumspänen und 30 cm<sup>3</sup> abs. Äther 20 cm<sup>3</sup> einer 20-proz. ätherischen Methylbromidlösung unter Rühren so zutropfen lassen, dass das Gemisch stets siedet. Nach Beendigung der Reaktion die Lösung von 2,6 g 2,6-Diphenylthiopyron<sup>5)</sup> in 50 cm<sup>3</sup> abs. Benzol zulaufen lassen und noch  $\frac{1}{2}$  Std. zum gelinden Sieden erwärmen. Über Nacht stehenlassen. Mit 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure unter Zugabe von Eiszusätzen ätherisch-benzolische Schicht abtrennen. Wässrige Lösung filtrieren und mit 5 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (20-proz.) versetzen.

<sup>4)</sup> Siehe hierzu *Chimia* **8**, 259 (1954).

<sup>5)</sup> *F. Arndt*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 1637 (1925).

Perchlorat fällt aus (Rohausbeute 1,8 g). Umkristallisieren aus Eisessig unter Zugabe einiger Tropfen Überchlorsäure (70-proz.). — Bräunlichgelbe Blättchen. Smp. 198–200°.  $\lambda_{\max} = 393\text{m}\mu$  (in Eisessig und  $\text{HClO}_4$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ClS}$	Ber. C 59,58	H 4,17	S 8,94%
	Gef. ,, 59,65	,, 4,22	,, 9,06%

II. Bis-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g I und  $10\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Nach 5 Std. umkristallisieren aus Eisessig. — Metallisch grünlänzende Nadeln. Smp. 260–261°.  $\lambda_{\max} = 628\text{ m}\mu$  (in Aceton, Lösung blau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,01	H 4,14	S 10,53%
	Gef. ,, 69,09	,, 4,20	,, 10,39%

III. Bis-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-trimethincyanin-perchlorat. 0,72 g I in  $20\text{ cm}^3$  Eisessig und  $20\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid lösen,  $1,2\text{ cm}^3$  Orthoameisensäureester und dann  $1\text{ cm}^3$  Pyridin zugeben; 30 Min. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Goldgrünlänzende Nadelchen. Smp. 276° bis 278°.  $\lambda_{\max} = 753\text{ m}\mu$  (in Aceton, Lösung grün).

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,96	H 4,29	S 10,10%
	Gef. ,, 69,78	,, 4,30	,, 9,88%

IV. 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Zu einer Lösung von 4,0 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat<sup>6)</sup> in  $240\text{ cm}^3$  Aceton/Wasser (1:1)  $5,0\text{ g}$  Natriumsulfid in  $40\text{ cm}^3$  Wasser zugeben; 2 Min. umschütteln. Ansäuern mit  $50\text{ cm}^3$  Überchlorsäure (20-proz.); mit  $100\text{ cm}^3$  Wasser versetzen. Am folgenden Tag absaugen; umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Überschlorsäure (70-proz.) (nur kurz aufkochen). — Bräunlichgelbe Nadeln. Smp. 257–258°.  $\lambda_{\max} = 364\text{ m}\mu$  (in Eisessig und  $\text{HClO}_4$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ClS}$	Ber. C 59,58	H 4,17	S 8,84%
	Gef. ,, 59,69	,, 4,17	,, 8,91%

V. Bis-[4,6-diphenyl-thiopyrylo-(2)]-trimethincyanin-perchlorat. Analog III aus 0,72 g IV. — Violettblauglänzende Nadelchen. Smp. 222–225°,  $\lambda_{\max} = 820\text{ m}\mu$  (in Aceton, Lösung olivgrün).

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,96	H 4,29	S 10,10%
	Gef. ,, 69,49	,, 4,54	,, 9,93%

VI. [4,6-Diphenylthiopyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g IV und  $10\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Blauviolettglänzende Nadelchen. Smp. 249–250°.  $\lambda_{\max} = 650\text{ m}\mu$  (in Aceton, Lösung grünblau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,01	H 4,14	S 10,53%
	Gef. ,, 68,69	,, 4,25	,, 10,40%

VII. [2,6-Diphenylpyrylo-(4)]-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g 4-Methyl-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat<sup>7)</sup> und  $20\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid. — Metallisch grünlänzende Nadeln. Smp. 235–238°.  $\lambda_{\max} = 588\text{–}590\text{ m}\mu$  (in Aceton, Lösung rotstichig blau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{ClS}$	Ber. C 70,88	H 4,25	S 5,41%
	Gef. ,, 70,96	,, 4,31	,, 5,19%

<sup>6)</sup> W. Schneider, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2289 (1921).

<sup>7)</sup> W. Schneider & A. Ross, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 2779 (1922).

VIII. [4,6-Diphenyl-pyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,4 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat und 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. 10 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben, nochmals kurz aufkochen und mit einer Lösung von 0,3 g NaClO<sub>4</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzen. Nach 3 Std. umkristallisieren aus Eisessig. — Metallisch violettblauglänzende Nadelchen, Smp. 238—239°.  $\lambda_{\max}$  = 630 m $\mu$  (in Eisessig, Lösung blau).

C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> ClS	Ber. C 70,88	H 4,25	S 5,41%
	Gef. „ 70,81	„ 4,22	„ 5,26%

IX. 4,6-Diphenyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,36 g IV, 0,16 g Dimethylaminobenzaldehyd und 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzen. 15 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben, nochmals zum Sieden erhitzen, erkalten lassen. — Violettblaue, metallisch glänzende Nadelchen.  $\lambda_{\max}$  = 685 m $\mu$  (in Eisessig). (Identisch mit Produkt aus dem analogen Pyryliumsalz und Na<sub>2</sub>S<sup>1</sup>).

X. 2,6-Diphenyl-4-( $\omega$ -dimethylaminophenyl-divinyl)-pyrylium-perchlorat. 0,35 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 0,18 g Dimethylaminozimtaldehyd und 5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzen. 5 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben; über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Violettblauglänzende Nadelchen. Smp. 243—244°.  $\lambda_{\max}$  = 690 m $\mu$  (in Aceton, Lösung grün).

C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> NCl	Ber. C 69,11	H 5,20	N 2,78%
	Gef. „ 69,26	„ 5,20	„ 2,82%

XI. 2,6-Diphenyl-4-( $\omega$ -dimethylaminophenyl-divinyl)-thiopyrylium-perchlorat. Analog X aus 0,36 g I. — Dunkelgrüne, glänzende Blättchen. Smp. 212—214°.  $\lambda_{\max}$  = 755—760 m $\mu$  (in Eisessig, Lösung grün).

C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> NClS	Ber. C 66,98	H 5,04	S 6,17%
	Gef. „ 66,90	„ 5,07	„ 6,38%

XII. 2,6-Diphenyl-4-( $\omega$ , $\omega$ -dianisyl-divinyl)-thiopyrylium-perchlorat. 0,36 g I, 0,3 g Dianisylacrolein und 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Fast schwarze, bronzierende Kriställchen. Smp. 265—267°.  $\lambda_{\max}$  = 620 m $\mu$  (in Eisessig, Lösung blau).

C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> O <sub>6</sub> ClS	Ber. C 68,56	H 4,77	S 5,23%
	Gef. „ 68,64	„ 4,90	„ 5,15%

### Zusammenfassung.

4-Methyl-2,6-diphenyl- und 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat werden synthetisiert; daraus werden symmetrische und unsymmetrische Thiopyryloxyane gewonnen.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.