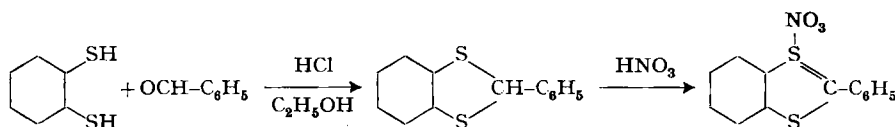


188. Über Benzdithyliumfarbstoffe I

von L. Soder und R. Wizinger¹⁾

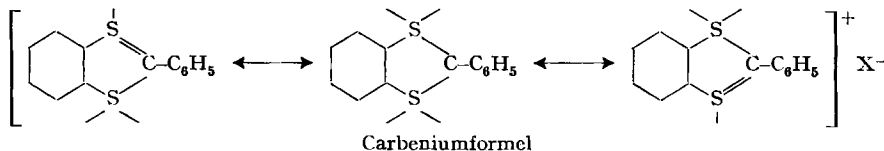
Herrn Professor PAUL KARRER zum 70. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit zugeeignet
(1. VII. 59)

In zwei sehr interessanten Arbeiten zeigten HURTLEY & SMILES²⁾ 1926 und 1927, dass Benzoldithiol (Dithiobrenzcatechin) mit Aldehyden in alkoholischer Salzsäure sehr leicht cyclische Thioacetale bildet. Die aus Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, Zimtaldehyd erhaltenen Thioacetale liessen sich mit Salpetersäure leicht zu farbigen Salzen oxydieren, welche der damaligen Auffassung entsprechend als «2-Aryl-1,3-benzdithiol-1-sulfoniumsalze» formuliert wurden, z. B.



Die von HURTLEY & SMILES aus den angeführten Aldehyden dargestellten «Sulfoniumsalze» waren gelb bis orange.

Diese Schreibweise kann dazu verleiten, in diesen Farbsalzen lediglich einige weitere Vertreter der ohnehin schon umfangreichen Klasse der Sulfoniumsalze zu sehen. In Wirklichkeit jedoch liegt hier ein valenztheoretisch und farbentheoretisch sehr interessanter neuartiger Typus von Kationen vor. Dies wird sofort ersichtlich, wenn man die Carbeniumextremform in die Betrachtung miteinbezieht. Wir haben es nämlich mit einer eigenartigen Gruppe von Carbeniumsalzen zu tun, die dadurch stabilisiert werden, dass die beiden Schwefelatome vermittels ihres Elektronenüberschusses den Elektronenmangel am Carbeniumatom bis zu einem gewissen Grade ausfüllen:



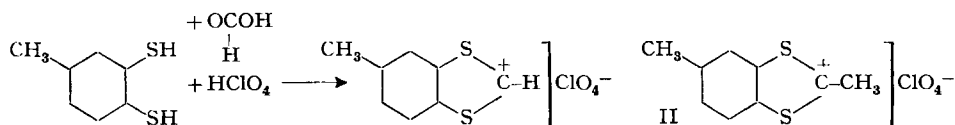
Die beiden Schwefelatome wirken als Auxochrome. Bei dieser Betrachtungsweise drängt sich die Arbeitshypothese auf, zu versuchen, durch Anbringung geeigneter Gruppen an die 2-Stellung zu neuen Farbstoffen, insbesondere symmetrischen und unsymmetrischen Methinfarbstoffen, zu gelangen. Dabei würde die Frage der Wirkung der neuartigen Auxochromkombination besonders reizvoll sein. Dieser Aufgabe haben wir uns unterzogen.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung *Chimia* **12**, 79 (1958).

²⁾ W. H. R. HURTLEY & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **1926**, 1821; **1927**, 534.

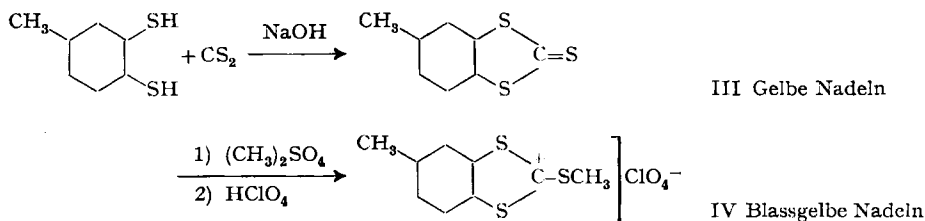
Im Sinne einer Vereinfachung benutzen wir im folgenden die anschaulichere Carbeniumformel und bedienen uns – vorläufig wenigstens – der Bezeichnung 1,3-Benzdithiylumsalz, an Stelle des etwas schwerfälligen Ausdrucks 1,3-Dithiathyridindeniumsalz o. ä. Da die Darstellung des Benzoldithiols ziemlich zeitraubend ist, verwandten wir das käufliche Toluoldithiol. Die zusätzliche Methylgruppe (in 5-Stellung) dürfte die zu ermittelnden Regeln nicht wesentlich beeinflussen.

Wir stellten zunächst fest, dass sich die von HURTLEY & SMILES beschriebenen Farbsalze noch durch Kondensation von Benzol- bzw. Toluoldithiol mit aromatischen Carbonsäuren in Phosphoroxchlorid darstellen lassen. Diese Kondensation gelingt auch mit aliphatischen Carbonsäuren und funktionellen Derivaten derselben. Erwärmt man Toluoldithiol mit konz. Ameisensäure kurz zum Sieden und gibt 70-proz. Überchlorsäure zu, so kristallisiert nach kurzer Zeit der Grundkörper der ganzen Reihe, das 5-Methyl-1,3-benzdithiylumperchlorat (I), aus. Mit Essigsäure und Überchlorsäure, oder besser noch mit Acetylchlorid bei vorsichtigem Zusatz von Überchlorsäure, erhält man in sehr guter Ausbeute das entsprechende Salz II mit 2-ständiger Methylgruppe.



Beide Salze bilden farblose Kristalle, die sich am Licht bald verfärben, in einer dunklen Flasche aber längere Zeit haltbar sind. Wie erwartet, ist im Salz II die Methylgruppe zu den mannigfachsten Kondensationsreaktionen befähigt, und mit Diazoniumsalzen tritt Kupplung ein.

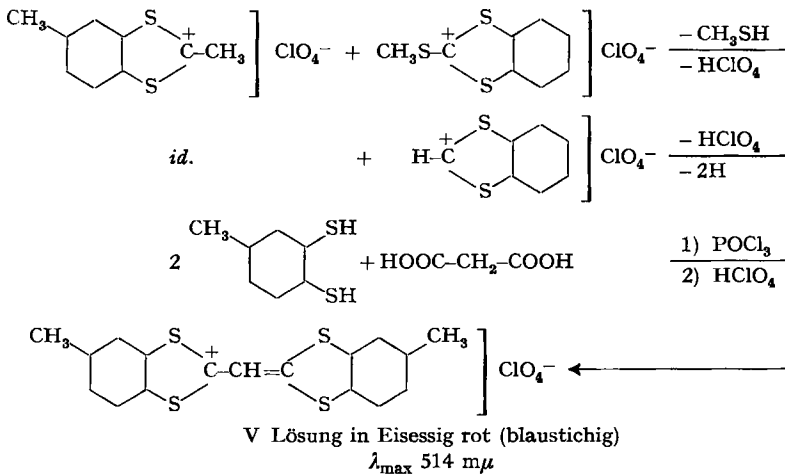
Für die von uns geplanten Synthesen benötigten wir noch das Salz mit der Methylmercaptogruppe in 2-Stellung. Es liess sich auf folgende Weise bequem darstellen:



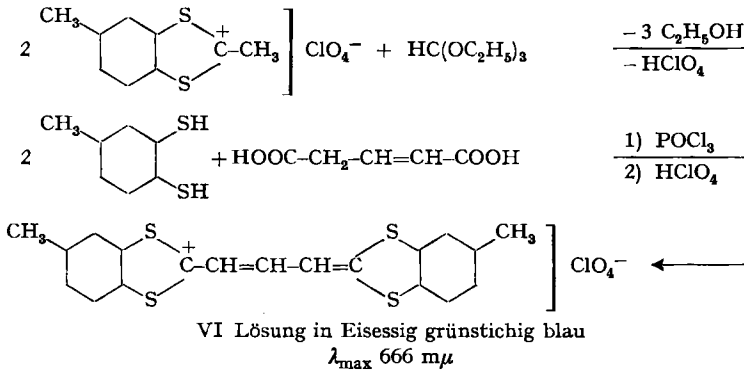
Das dem 5-Methyl-2-thion-1,3-benzdithiol (III) entsprechende Derivat aus Benzdithiol ist schon von HURTLEY & SMILES²⁾ beschrieben worden.

Mittels der drei einfachen Dithiylumsalze I, II und IV konnte man zunächst die symmetrischen Monomethin- und Trimethincyanine V und VI aufbauen. Das Monomethin V bildet sich sehr rasch bei der Kondensation des Methylmercaptokörpers IV mit dem Methylcarbeniumsalz II in Eisessig. Es entsteht aber auch bei der Einwirkung des Grundkörpers I auf das Methylcarbeniumsalz unter selbsttätiger Dehydrierung. Der Grundkörper I verhält sich also ganz analog wie das Flavylumperchlorat, welches mit 4-Methylflavyliumperchlorat ebenfalls unter

selbsttätiger Dehydrierung das symmetrische Flavylomonomethin liefert³⁾. Schliesslich erhielten wir V noch überraschend einfach durch Kondensation von 2 Mol. Toluoldithiol mit 1 Mol. Malonsäure in Phosphoroxychlorid:

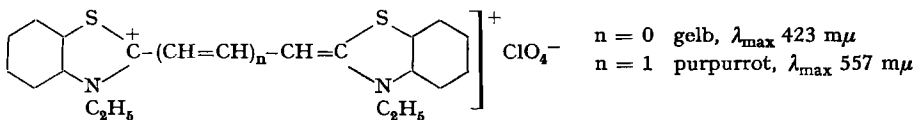


Das symmetrische Trimethin VI erwies sich als bequem zugänglich, einmal aus dem Methylcarbeniumsalz II durch Kondensation mit Orthoameisensäureester in Eisessig und ferner aus 2 Mol. Toluoldithiol und 1 Mol. Glutaconsäure in Phosphoroxychlorid:



Monomethin und Trimethin besitzen beide im sichtbaren Gebiet eine steile Absorptionsbande. Infolgedessen sind die Lösungsfarben sehr rein und intensiv.

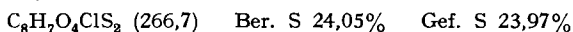
Unsere neuen Benzdithiylumcyaninen stehen unter den klassischen Cyaninen die Benzthiazoliumcyanine besonders nahe:



³⁾ R. WIZINGER & H. v. TOBEL, *Chimia* **6**, 243 (1952); *Helv.* **40**, 5 (1957).

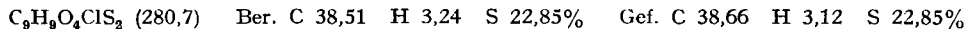
Der Ersatz von $-\text{NC}_2\text{H}_6-$ durch $-\text{S}-$ hat einen starken bathochromen Effekt von rund 90 bzw. 110 $m\mu$ zur Folge. Bei symmetrischen Cyaninen sollen der allgemeinen Regel zufolge die einzelnen Vinylensprünge konstant rund 100 $m\mu$ betragen. In der Benzthiazoliumreihe ist aber der erste Vinylensprung ungewöhnlich gross, nämlich 134 $m\mu$. Noch grösser ist er in der Benzdithyliumreihe, nämlich 152 $m\mu$. Dieses merkwürdige Phänomen bedarf noch der näheren Untersuchung.

Experimentelles. – I. *5-Methyl-1,3-benzdithylium-perchlorat*. 1,6 g Toluoldithiol werden mit 20 ml 98-proz. Ameisensäure zum Sieden erhitzt. Dann wird tropfenweise 1 ml 70-proz. Überchlorsäure zugegeben und das Ganze nochmals kurz aufgeköcht. Schon beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des Perchlorates aus. Die Fällung wird vervollständigt durch Zugabe des dreifachen Volumens Äther. Der blassrosafarbene, kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther ausgewaschen; er ist schon nahezu analysenrein. Ausbeute 80–90%. Nach Umkristallisieren aus Eisessig farblose Kristalle. Bei ca. 165° Verpuffung. Am Licht ziemlich rasch Verfärbung nach Rot (zweckmässig im Dunkeln aufbewahren).

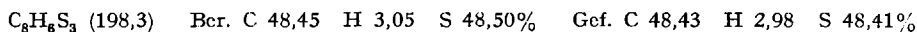


II. *5-Methyl-2-methyl-1,3-benzdithylium-perchlorat*. – a) 1,6 g Toluoldithiol werden mit 8 ml Eisessig und 2 ml 70-proz. Überchlorsäure erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen ist bereits ein Teil des Perchlorats auskristallisiert; die Fällung wird durch Zugabe des doppelten Volumens Äther vervollständigt. Nach Absaugen, Auswaschen mit Äther und Trocknen ist das Präparat analysenrein. Ausbeute 65–70%. Farblose, seidengänzende Kristalle. Smp. 170–172° (Zers.). Vor Licht geschützt aufzubewahren.

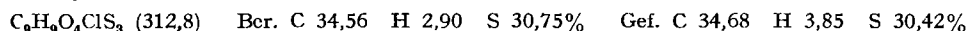
b) Die Lösung von 1,6 g Toluoldithiol in 5 ml Acetylchlorid wird unter Kühlung langsam tropfenweise mit 1 ml 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Jeder Tropfen ruft heftige HCl-Entwicklung hervor. Nach einer Viertelstunde lässt man im Vakuum bei Zimmertemperatur das überschüssige Acetylchlorid abdunsten und versetzt den Rückstand mit 5 ml Eisessig und dann mit 50 ml Äther. Weiterverarbeitung wie unter a). Ausbeute 90–95% analysenreines Präparat.



III. *5-Methyl-2-thion-1,3-benzdithiol*. 2 g Toluoldithiol werden in 40 ml n. Natronlauge gelöst, dann gibt man 4 ml Schwefelkohlenstoff zu und erhitzt das Ganze 2 Std. unter Rückfluss. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte. Umkristallisieren aus Äthanol. Gelbe Nadeln. Smp. 84°.



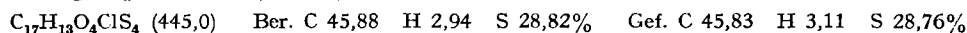
IV. *5-Methyl-2-methylmercapto-1,3-benzdithylium-perchlorat*. 3 g 5-Methyl-2-thion-1,3-benzdithiol werden mit 5 g Dimethylsulfat einige Min. auf 150–160° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 15 ml Eisessig und 2 ml 70-proz. Überchlorsäure zugegeben: bräunliche Kristalle. Umkristallisieren aus Eisessig. Blassgelbe Nadeln. Smp. 140–142°, darüber heftige Verpuffung. Lösung in Eisessig farblos.



V. [*Bis-2-(5-methyl-2,3-benzdithylium)*]-*monomethincyanin-perchlorat*. – a) 320 mg Toluoldithiol und 200 mg Malonsäure werden mit 5 ml POCl_3 5 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wird das Ganze in ein Gemisch von 20 ml Eisessig und 5 ml Wasser eingetragen. Nach einigen Min. wird 1 ml 70-proz. Überchlorsäure zugegeben; das Farbsalz kristallisiert aus. Nach Umkristallisieren aus Eisessig glänzende rote Nadeln. Zers.-P. ca. 270°. Lösung in Eisessig rot mit bläulichem rotem Ablauf; λ_{max} 514 $m\mu$.

b) 280 mg II und 320 mg IV werden in 10 ml Eisessig 2 Min. zum Sieden erhitzt. Die Kondensation verläuft sehr rasch. Nach kurzem Stehen hat sich das Perchlorat in roten Kristallen abgeschieden.

c) 280 mg II und 260 mg I werden in 10 ml Eisessig 5 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der rotbraunen Lösung fällt das Farbsalz als braunes Pulver aus. Umkristallisieren wie unter a). Ausbeute geringer als nach a) oder b).



VI. [*Bis-2-(5-methyl-1,3-benzdithylium)*]-*trimethincyanin-perchlorat*. – a) Analog V aus 320 mg Toluoldithiol und 130 mg Glutaconsäure. Umkristallisieren durch Lösen in 15 ml Nitromethan in der Wärme und zugeben von 45 ml Eisessig. Metallgrün glänzende Nadelchen. Von ca. 265° ab Zers. Lösung in Eisessig grünstichig blau, λ_{\max} 666 μ .

b) 280 mg II und 0,2 ml Orthoameisenester werden in 10 ml Eisessig 2 Min. zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird erst mit Eisessig, dann mit Äther ausgewaschen und wie unter a) umkristallisiert.

$C_{19}H_{15}O_4ClS_4$ (471,0) Ber. C 48,45 H 3,21 S 27,23% Gef. C 48,37 H 3,33 S 27,16%

Zusammenfassung

Ausgehend von Toluoldithiol werden einige einfache 1,3-Benzdithyliumsalze (1,3-Dithiahydrindeniumsalze) sowie das Bis-5-methyl-1,3-benzdithylium-mono- und -trimethincyanin synthetisiert.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

189. Zur Bestimmung der HAMMETT'schen Aciditäts-Funktion: Das System Methylisobutylketon/Schwefelsäure

von A. MÖRIKOFER, W. SIMON und E. HEILBRONNER

(10. VI. 59)

Einleitung

Methylisobutylketon wird als Lösungsmittel beschrieben, das für die Ausführung von potentiometrischen Säure-Basen-Titrationsen in einem grossen Aciditätsbereiche¹⁾ günstige Eigenschaften aufweist. Deshalb sollte versucht werden, es für die Bestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten einer Reihe kürzlich beschriebener Arylazoazulene²⁾ heranzuziehen³⁾. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die HAMMETT'sche H_0 -Säurefunktion⁴⁾⁵⁾ für das System Methylisobutylketon (0,5 Gew.-Proz. Wasser)/Schwefelsäure ermittelt. Dabei soll vorderhand nicht auf die Frage eingegangen werden, inwieweit der Vergleich einer solchen in einem relativ aprotischen System bestimmten H_0 -Skala mit anderen in wässrigen (bzw. amphiprotischen) Medien ermittelten Skalen sinnvoll ist⁶⁾⁷⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurde an Hand dieses speziellen Beispiels ein Regressionsverfahren erprobt, das es ermöglicht, in einem Gange eine für den ganzen

1) D. B. BRUSS & G. E. A. WYLD, *Anal. Chemistry* **29**, 232 (1957).

2) F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

3) A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, im Druck.

4) a) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2721 (1932); b) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *ibid.* **55**, 1900 (1933); c) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *ibid.* **54**, 4239 (1932); d) L. P. HAMMETT, A. DINGWALL & L. A. FLEXSER, *ibid.* **56**, 2010 (1934); e) L. P. HAMMETT & R. P. CHAPMAN, *ibid.* **56**, 1282 (1934); f) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Kap. IX, p. 251, New York (1940).

5) M. A. PAUL & F. A. LONG, *Chem. Reviews* **57**, 1 (1957), a) p. 9, b) p. 15.

6) R. G. BATES & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **38**, 699 (1955).

7) a) E. GRUNWALD & B. J. BERKOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4939 (1951); b) B. GUTBEZAHL & E. GRUNWALD, *ibid.* **75**, 559, 565 (1953).