

- [7] K. GLEU, W. BREUEL & K. REHM, *Z. anorg. allg. Chem.* **235**, 201 (1938); K. GLEU & W. BREUEL, *ibid.* **235**, 211 (1938).
- [8] F. M. LEVER & A. R. POWELL, Special publication No. 13 of the Chem. Soc. London. Abstracts of the Intern. Conf. on Coord. Chemistry, London 1959, p. 135.
- [9] J. F. ENDICOTT & H. TAUBE, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1686 (1964).
- [10] J. F. ENDICOTT & H. TAUBE, *Inorg. Chemistry* **4**, 437 (1965).
- [11] A. D. ALLEN & C. V. SENOFF, *Canad. J. Chemistry* **43**, 888 (1965).
- [12] F. M. LEVER & C. W. BRADFORD, *Platinum Metals Review* **8**, 106 (1964).
- [13] Y. TANABE & S. SUGANO, *J. physic. Soc. Japan* **9**, 753, 766 (1954).
- [14] C. K. JØRGENSEN, *Adv. chem. Physics* **5**, 33 (1963).
- [15] C. E. SCHÄFFER & C. K. JØRGENSEN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **8**, 143 (1958).
- [16] E. E. MERCER & R. R. BUCKLEY, *Inorg. Chemistry* **4**, 1692 (1965).
- [17] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962, p. 111.
- [18] H.-H. SCHMIDTKE, *J. Mol. Spectr.* **77**, 483 (1963).
- [19] C. K. JØRGENSEN, Fractional charges, integral oxidation states and the nephelauxetic effect in the five transition groups; Sonderausgabe zur 9.ICCC in Helv., im Druck.
- [20] Ref. [17], p. 137.
- [21] Ref. [17], p. 114.
- [22] D. S. McCLURE, *Solid State Physics* **9**, 399 (1959).
- [23] R. TSUCHIDA, *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 388, 436, 471 (1938).
- [24] H. HARTMANN & C. BUSCHBECK, *Z. physikal. Chem. N. F.* **77**, 120 (1957).
- [25] R. ENGLMAN, *Mol. Physics* **3**, 48 (1960).
- [26] C. J. BALLHAUSEN & A. D. LIEHR, *J. Mol. Spectroscopy* **2**, 342 (1958).
- [27] G. GRUBE & G. FROMM, *Z. Elektrochem.* **46**, 661 (1940).

244. Beitrag zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze und Thiopyrylocyanine

von R. Wizinger und H. J. Angliker

Herrn Professor Dr. A. LÜTTRINGHAUS zum 60. Geburtstag in Freundschaft zugeeignet

(11. VII. 66)

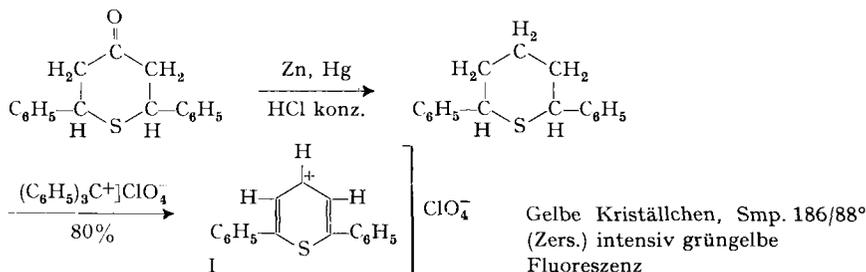
Flavyliumperchlorat vermag sich sehr leicht mit Dimethylanilin und anderen leicht substituierbaren Benzolderivaten sowie mit auxochromhaltigen α, α -Diaryl-äthylenen zu kondensieren. Die Kondensation ist von einer sofort einsetzenden Oxydation durch den Luftsauerstoff gefolgt. Wie LUTHIGER & WIZINGER [1] 1953 zeigten, sind so Flavyliumfarbsalze bequem zugänglich geworden. Bei der Einwirkung von Flavyliumperchlorat auf Malonsäure und deren Vinylenhomologen findet doppelte Kondensation, doppelte Dehydrierung und doppelte Decarboxylierung statt unter Bildung der symmetrischen Flavylocyanine (WIZINGER & VON TOBEL 1957) [2]. Wie HENKEL [3] bald darauf feststellte, ist auch 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat zu derartigen autoxydativen Kondensationsreaktionen befähigt.

Sollte, wie es wahrscheinlich war, auch das noch unbekannte 2,6-Diphenylthiopyryliumperchlorat zur autoxydativen Kondensation befähigt sein, so würde sich ein Weg zur Darstellung von 2,6-Diphenylthiopyryliumfarbstoffen eröffnen, vorausgesetzt, dass sich eine brauchbare Synthese für dieses 2,6-Diphenylthiopyrylium Salz finden liesse.

GRÜNE & WIZINGER [4] hatten schon 1936 die Bildung von derartigen Farbsalzen beobachtet, als sie 2,6-Diphenylthiopyron unter energischen Bedingungen ($\text{POCl}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) mit Dimethylanilin, heterocyclischen Methylcarbeniumsalzen und α, α -Diaryl-äthylenen kondensierten. Aus äusseren Gründen musste die Untersuchung abgebrochen werden; die erhaltenen Produkte wurden nicht analysiert. Der Weg über das 2,6-Diphenylthiopyron hat den Nachteil, dass die Dehydrierung des leicht zugänglichen 2,6-Diphenyl-tetrahydro-thiopyrons-(4) mit Phosphorpentachlorid in der Hauptsache 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron ergibt.

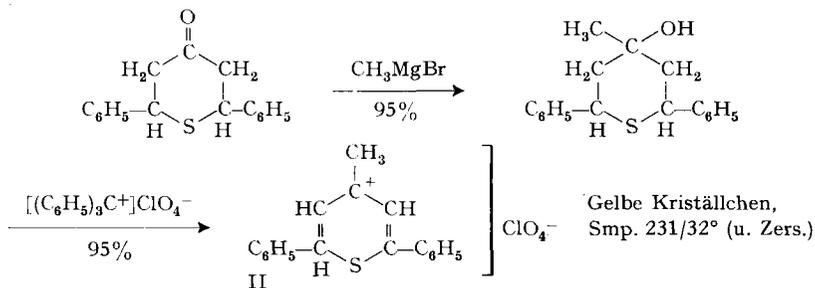
Der Versuch, das gewünschte Thiopyryliumsalz durch Umsatz des ziemlich leicht zugänglichen 2,6-Diphenylpyryliumperchlorats [3] mit Natriumsulfid in wässrig-acetonischer Lösung nach ULRICH & WIZINGER [5] zu erhalten, misslang. Durch Behandeln von 1,3-Dibenzoylpropan mit Phosphorpentasulfid und anschliessend mit Überchlorsäure wurde zwar 2,6-Diphenyl-thiopyrylium-perchlorat gebildet, aber die Ausbeute betrug nur wenige Prozent an unreinem Präparat.

Zum Ziel führte schliesslich folgender Weg: Das aus Dibenzalacetone und H_2S leicht erhältliche 2,6-Diphenyl-tetrahydro-thiopyron-(4) [6] wurde mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zum 2,6-Diphenyltetrahydro-thiopyran reduziert und dieses mit Triphenylcarbeniumperchlorat zum Thiopyryliumsalz I dehydriert.



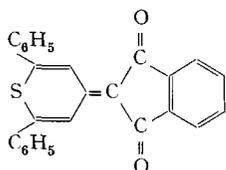
Um die Darstellung des Triphenylcarbeniumsalzes in Substanz zu vermeiden, wurden einfach Triphenylchlormethan und überschüssige Überchlorsäure in Eisessig eingesetzt. Diese Vereinfachung bringt den Nachteil mit sich, dass infolge der grossen Menge Überchlorsäure beim Abdampfen des Eisessigs nach der Dehydrierung Temperaturen über 50° unbedingt zu vermeiden sind, da sonst Explosionsgefahr besteht.

In analoger Weise gelang auch die Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiopyrylium-perchlorat. Diphenyltetrahydrothiopyron wurde mit Methylmagnesiumbromid zum entsprechenden Carbinol umgesetzt und dieses mit Triphenylcarbeniumperchlorat in das Thiopyryliumsalz II übergeführt:

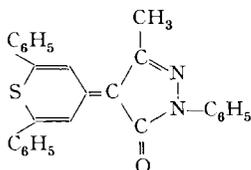


Die Substanz war identisch mit dem nach ULRICH aus 2,6-Diphenylthiopyron und Methylmagnesiumbromid dargestellten Präparat [7].

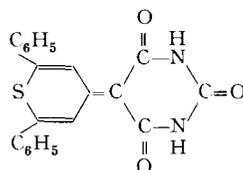
Das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat (I) erwies sich für autoxydative Kondensation als hervorragend geeignet. Durch Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat wurden zunächst folgende vier Merocyanine gefasst¹⁾:



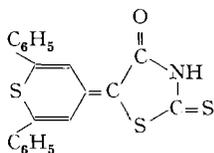
III aus Indandion
goldgelb (in Eg.)
 λ_{max} 479 nm



IV aus Phenylmethylpyrazolon
rot (in Eg.)
 λ_{max} 485 nm (Schulter)

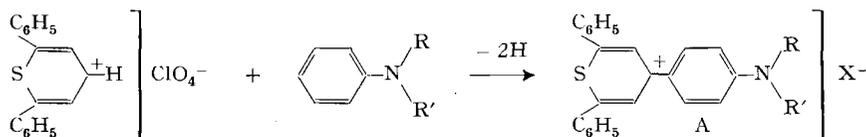


V aus Barbitursäure
gelb (in Dimethylformamid)
 λ_{max} 456 nm

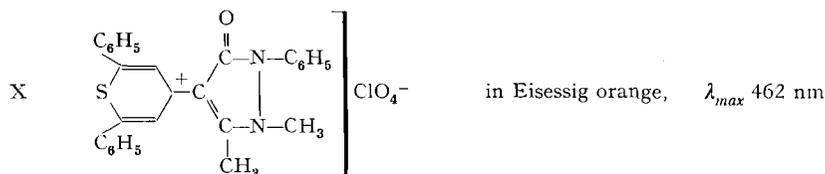


VI aus Rhodanisäure
orangerot (in Dimethylformamid)
 λ_{max} 465 nm

Auch mit leicht substituierbaren Benzolderivaten, nämlich mit Anilin, Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin und ferner mit Antipyrin gelang die autoxydative Kondensation nach dem Schema:



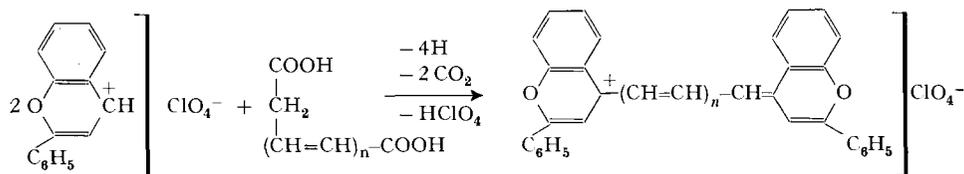
Wir erhielten so die vier erwarteten Farbsalze, d. h. VII, VIII, IX entsprechend dem Typus A und aus Antipyrin X:



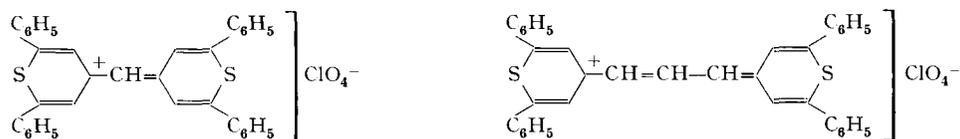
¹⁾ Zur vorläufigen Charakterisierung werden im theoretischen Teil nur die langwelligsten Maxima angegeben; nähere Einzelheiten über die Absorptionsspektren s. exper. Teil.

VIII und IX wurden auch nach GRÜNE [4] dargestellt aus 2,6-Diphenylpyron durch Kondensation in POCl_3 unter Zusatz von Phosphorpentoxid. VIII erwies sich identisch mit dem von ULRICH [5] aus dem analogen Pyryliumsalz mit Natriumsulfid erhaltenen Produkt. Das Farbsalz aus Antipyrin entstand beim Arbeiten in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat in 70% Ausbeute; in Chloroformlösung war die Ausbeute praktisch quantitativ. Auch bei anderen Farbsalzen lagen die Ausbeuten bezogen auf das Thiopyryliumsalz weit über 50%. Dies spricht dafür, dass die Oxydation letztendlich durch den Luftsauerstoff herbeigeführt wird.

Wie bereits erwähnt, lieferte Flavylumperchlorat durch Umsatz mit Malonsäure und ihren Vinylhomologen [2] symmetrische Flavilocyanine, entsprechend dem Schema:

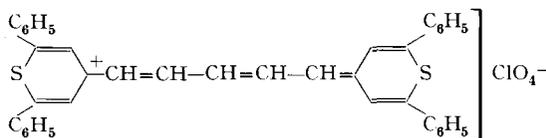


Ganz analog erhielten wir aus 2,6-Diphenylthiopyryliumperchlorat und Malonsäure bzw. Glutaconsäure und Piperylendicarbonsäure die Farbsalze XI, XII und XIII:



XI in Eisessig blau, λ_{max} 627 nm

XII in Eisessig grün, λ_{max} 755 nm



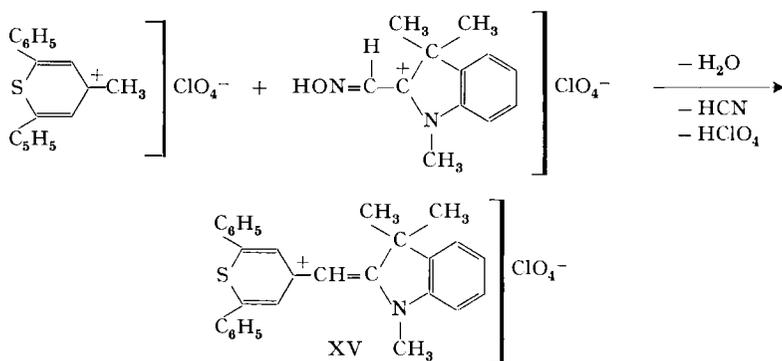
XIII in Eisessig grüngelb, λ_{max} 879 nm

Das Monomethin XI und das Trimethin XII erwiesen sich als identisch mit den von ULRICH [7] aus 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyryliumperchlorat und 2,6-Diphenylthiopyron bzw. Orthoameisensäureester dargestellten Cyaninen. XI erhielten wir auch durch autoxydative Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyrylium- mit 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat. Es bildet sich sogar beim Erhitzen von 2,6-Diphenylthiopyryliumsalz allein in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat. Beim Flavylumperchlorat wurde die analoge Reaktion ebenfalls beobachtet. Das Pentamethin ist gegen Hitze sehr empfindlich, was seine Reinigung sehr erschwert (C- und H-Wert sehr gut stimmend, dagegen S-Wert zu hoch – 10,3 statt 9,7% – und Cl-Wert etwas zu tief – 4,9 statt 5,36%). Da das Präparat doch nicht völlig rein war, teilen wir keine $\log \epsilon$ -Werte mit. Bemerkenswert ist, dass beide Vinylensprünge mit 128 und 124 nm beachtlich hoch sind.

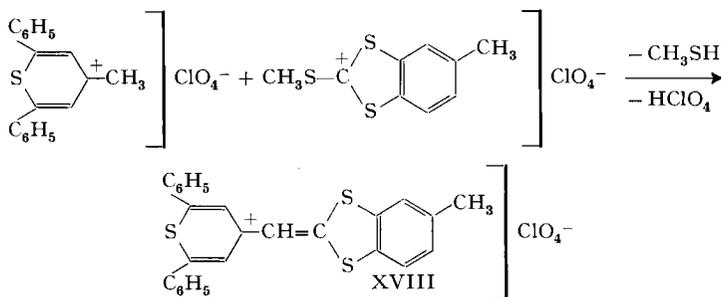
Unsymmetrische Monomethincyanine wurden erhalten aus dem 2,6-Diphenylthiopyryliumsalz und einigen in der Methinchemie viel gebrauchten passiven Komponenten:

		$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right\} \text{ClO}_4^-$	
		$\left. \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C} \\ \text{R}' \end{array} \right\}$	
	Passive Komponente	Lösungsfarbe	λ_{max} (in Eg.)
XIV	1,2-Dimethylbenzoxazoliumperchlorat	orange	484 nm 509 nm (Schulter)
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
XV	Fischer'sche Base	blaurot	517 nm
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
XVI	1,2-Dimethylbenzthiazoliumperchlorat	rot	525 nm
		$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
XVII	1,2-Dimethylbenzselenazoliumperchlorat	blaurot	542 nm
		$\begin{array}{c} \text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
XVIII	2,5-Dimethylbenzdithyliumperchlorat	violett	577 nm
		$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Im allgemeinen wurde wie üblich in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat gearbeitet. Bei langsam reagierenden passiven Komponenten empfiehlt es sich, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Triäthylamin zu kondensieren, um der Bildung des symmetrischen Monomethins auszuweichen. Die Bildung der Farbsalze XIV bis XVII aus 2,6-Diphenylthiopyron und den angegebenen passiven Komponenten hatte schon GRÜNE [4] beobachtet. Wir haben sie nunmehr auch noch nach diesem Verfahren rein dargestellt. XV stellten wir noch durch Kondensation von 1,3,3-Tri-methyl-2-formoxim-indoleniniumperchlorat [8] mit 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyryliumperchlorat in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat dar:



XVIII liess sich auch aus 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyryliumperchlorat durch Kondensation mit 2-Methylmercapto-5-methyl-benzdithiolympchlorat [9] in Eisessig/Natriumacetat gewinnen:



Ausgehend von den nun einigermaßen gut zugänglichen 2,6-Diphenyl- und 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumsalzen haben wir unter Erweiterung schon beschriebener Methoden (Umwandlung von Pyryliumsalzen in Thiopyryliumsalze u. a. m.) das Gebiet der Thiopyryliumfarbstoffe noch weiter ausgebaut, insbesondere wurden zahlreiche Thiopyryliumfarbsalze mit α - und γ -ständigen Styryl- bzw. Diarylvinylen-gruppen dargestellt. Als Vergleichsmaterial wurden die entsprechenden Pyrylium- und Pyridiniumfarbsalze herangezogen und es wurde versucht, Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten [10]. Ein Bericht über dieses umfangreiche Material sei späteren Darlegungen vorbehalten.

Experimenteller Teil

1. *2,6-Diphenyl-thiopyrylium-perchlorat (I)*. – a) *2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran*: Zu 100 g amalgamierter Zinkwolle (nach VOGEL [11]) wurden 30 g in 250 ml heissem Äthanol gelöstes 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thio-pyran-4 [6] und 250 ml konz. Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde unter Einleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt, bis das Zink nahezu vollständig gelöst war. Das Reaktionsprodukt schied sich als gelbes Öl ab, welches beim Abkühlen auf ca. 5° fest wurde. Die feste Masse wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Aus Äthanol 25,5 g (90% d. Th.) weisse Kriställchen, Smp. 94/95°.

b) *2,6-Diphenyl-thiopyrylium-perchlorat*: Eine Suspension von 2,54 g 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran und 15 g Triphenylmethan in 150 ml Eisessig wurde mit 12 g Perchlorsäure (70-proz.) eine Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im Vakuum im Bad von

45–50° (bei stärkerem Erhitzen Explosionsgefahr!) auf ca. 40 ml eingeengt. Dann wurde unter intensivem Rühren tropfenweise mit 250 ml Äther versetzt, $\frac{1}{2}$ Std. weitergerührt, dann der Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wurde im SOXHLET 24 Std. mit Äther und weitere 24 Std. mit CS₂ behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuum war das Produkt für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 2,8 g (80%). Umkristallisiert wurde durch Lösen in Methylenchlorid und Eindunstenlassen im langsamen CO₂-Strom. Gelbe Kriställchen mit intensiver gelbgrüner Fluoreszenz, Smp. 186/88° (Zers.). Lösung in Eisessig gelb; λ_{max} (log ϵ) = 251 (4,26), 404 nm (4,15).

C₁₇H₁₉O₄ClS (348,8) Ber. C 58,54 H 3,76 S 9,19% Gef. C 58,5 H 4,0 S 9,3%

2. *4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat* (II). – a) *4-Methyl-4-hydroxy-2,6-diphenyl-tetrahydro-thiopyran*. Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 1 g Magnesium, 6 g Methyljodid und 40 ml Äther wurde eine Lösung von 5 g 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyron in 50 ml trockenem Benzol getropft. Dann wurden 50 ml Benzol langsam zugegeben und das Ganze vier Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde vorsichtig mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Die benzolisch-ätherische Lösung wurde abgetrennt, einmal mit Natriumthiosulfatlösung, viermal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte nach einiger Zeit. Es war zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 4,8 g.

b) *4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat*. Analog wie 2,6-Diphenylthiopyrylium-perchlorat aus 2,84 g 4-Methyl-4-hydroxy-2,6-diphenyl-tetrahydrothiopyran. Ausbeute nach der Extraktion im SOXHLET 3,45 g (rund 95%). Aus Eisessig unter Zusatz von wenig Überchlorsäure gelbe Kriställchen vom Smp. 231/32° (Zers.). Lösung in Eisessig gelb, λ_{max} (log ϵ) = 263 (4,39), 395 nm (4,25).

3. [*4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)*]-[*2-(1,3-indandion)*]-merocyanin (III). 0,35 g I, 0,15 g Indandion und 0,08 g Natriumacetat (wasserfrei) wurden in 10 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Schon während des Erhitzens fiel ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Am anderen Morgen wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Benzol umkristallisiert: orangefarbene Kriställchen, Smp. 304–305°. Goldgelb löslich in Äther, Benzol, Äthanol, Aceton, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 251 (4,47), 345 (4,13), 479 nm (4,78); λ_{min} (log ϵ) = 299 (3,78), 392 nm (3,72) (in Eisessig).

C₂₆H₁₆O₂S (392,5) Ber. C 79,56 H 4,11 S 8,17% Gef. C 79,6 H 4,4 S 8,2%

4. [*4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)*]-[*4-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5)*]-merocyanin (IV). Analog III aus 0,18 g Phenylmethylpyrazolon. Aus Essigsäure-äthylester bordeauxrote Kriställchen, Smp. 238°. Mit roter Farbe löslich in Äther, Benzol, Äthanol, Aceton, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 250 (4,40), 345 (4,13), 421 (4,33), Schulter 485 nm (4,20); λ_{min} (log ϵ) = 300 (3,72), 371 nm (4,07) (in Eisessig).

C₂₇H₂₀ON₂S (420,5) Ber. C 77,11 H 4,80 S 7,63% Gef. C 77,2 H 4,8 S 7,4%

5. [*4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)*]-[*5-(2,4,6-triketo-hexahydropyridin)*]-merocyanin (V). Darstellung analog III aus 0,13 g Barbitursäure. Aus Dimethylformamid orangefarbene Kriställchen, Smp. > 300°. Mit gelber Farbe löslich in Dimethylformamid, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. λ_{max} (log ϵ) = 267 (4,35), 342 (4,10), 456 nm (4,53); λ_{min} (log ϵ) = 312 (3,90), 387 nm (3,74) (in Dimethylformamid).

C₂₁H₁₄O₃N₂S (374,4) Ber. C 67,37 H 3,77 S 8,56% Gef. C 67,1 H 3,7 S 8,8%

6. [*4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)*]-[*5-(4-oxo-2-thion-thiazolidin)*]-merocyanin (VI). Analog III aus 0,13 g Rhodanin. Aus Dimethylformamid rote Kriställchen, bei 285° beginnende Zers. Orangefarben löslich in Dimethylformamid, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Ausbeute 63%. λ_{max} (log ϵ) = 266 (4,38), 465 nm (4,52); λ_{min} (log ϵ) 350 m μ (3,63) (in Dimethylformamid).

C₂₀H₁₃ONS₃ (379,5) Ber. C 63,30 H 3,45 S 25,35% Gef. C 62,8 H 3,5 S 25,5%

7. *4-p-Aminophenyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat* (VII). 1 g I und 5 g Anilin wurden 45 Min. auf 95° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 60 ml Äther und dann noch vorsichtig 15 ml 70-proz. Perchlorsäure zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung des Anilinperchlorats wurde das Salz mehrere Male während 10 Min. mit Wasser geschüttelt, abfiltriert und zum Schluss im Vakuum getrocknet.

Aus Methanol olivgrünlänzende Kriställchen, Zersp. 239° (ab 112° beginnendes Sintern). Rotviolett löslich in Äthanol, Aceton, Eisessig, blauviolett in Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 264 (4,33), 394 (4,21), 518 nm (4,60); λ_{min} (log ϵ) = 320 (3,56), 434 nm (3,78) (in Eisessig).

$C_{23}H_{18}O_4NClS$ (439,9) Ber. C 62,79 H 4,12 S 7,29% Gef. C 62,5 H 4,2 S 7,4%

8. *4-p-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat* (VIII). – a) 1,3 g 2,6-Diphenylthiopyron, 30 ml $POCl_3$ und 1,5 g Phosphorpentoxid wurden 30 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 0,6 g Dimethylanilin versetzt, mit einigen ml $POCl_3$ nachgespült und 20 Min. weiter gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der grösste Teil des $POCl_3$ im Vakuum abgedampft. Zum Rückstand wurden vorsichtig 30 ml Methanol gegeben. Nach dem Abflauen der Reaktion wurde in 300 ml Natriumperchloratlösung (ca. 3-proz.) gegossen und 1 Std. gerührt. Dann wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Ausbeute 80%.

b) 1,75 g I wurden mit 0,6 g Dimethylanilin und 0,4 g Natriumacetat wasserfrei in 50 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert.

Grünlänzende Kriställchen, Smp. 264/66° (Zers.). Mit blauer Farbe löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, λ_{max} (log ϵ) = 259 (4,27), 383 (4,18), 582 nm (4,76); λ_{min} (log ϵ) = 337 (3,77), 446 nm (2,98) (in Eisessig).

$C_{25}H_{22}O_4NClS$ Ber. C 64,2 H 4,7 N 3,0 Cl 7,6 S 6,9%
(468,0) Gef. „ 64,0 „ 4,9 „ 3,0 „ 7,6 „ 6,8%

9. *4-p-Phenylmethylaminophenyl-2,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat* (IX). Analog VIII a oder VIII b aus N-Methyldiphenylamin. Aus Methanol oder Essigsäureanhydrid dunkelgrüne Kriställchen, Smp. 226/27° (Zers.). Mit blauer Farbe löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 270 (4,22), 292 (4,19), 390 (4,26), 576 nm (4,77); λ_{min} (log ϵ) = 335 (3,77), 448 nm (2,88) (in Eisessig).

$C_{30}H_{24}O_4NClS$ (530,0) Ber. C 67,97 H 4,56 S 6,05% Gef. C 67,9 H 4,5 S 6,1%

10. *4-Antipyryl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat* (X). Analog VIII b aus 1 g Antipyryl (Umkristallisieren aus Eisessig) oder nach folgender Vorschrift: Eine Suspension von 1,75 g I in 50 ml Chloroform wurde mit Antipyryl im Überschuss geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war (ca. 5 Min.). Dann wurde unter Rühren mit Äther ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute fast 100%. Glänzende orangefarbene Kriställchen. Smp. 284/86° (Zers.). Mit oranger Farbe löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 260 (4,39), 385 (4,29), 462 nm (4,46); λ_{min} (log ϵ) = 305 (3,80), 416 nm (4,15) (in Eisessig).

$C_{28}H_{23}O_5N_2ClS$ (535,0) Ber. C 62,86 H 4,33 S 5,99% Gef. C 62,9 H 4,2 S 6,3%

11. *Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-monomethincyanin-perchlorat* (XI). – a) 0,26 g Malonsäure 1,75 g I und 0,4 g Natriumacetat (krist.) wurden in 25 ml Eisessig 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert.

b) 1,75 g I, 1,8 g II und 0,4 g Natriumacetat (krist.) wurden in 50 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Weiterverarbeitung wie unter a).

Grünlänzende Kriställchen, Smp. 267/69° (Zers.). In Eisessig mit blauer Farbe löslich. λ_{max} (log ϵ) = 260 (4,64), 394 (4,34), 627 nm (5,08); λ_{min} (log ϵ) = 4,76 nm (3,05) (in Eisessig).

12. *Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-trimethincyanin-perchlorat* (XII). Analog XI a aus 0,33 g Glutaconsäure. Aus Essigsäureanhydrid/Eisessig 1:1 grünlänzende Kriställchen, Zersp. 306°. Lösung in Eisessig grün. λ_{max} (log ϵ) = 397 (4,02), (Schulter) 694 (4,42), 755 nm (5,06); λ_{min} (log ϵ) = 343 (3,41), ca. 520 nm (in Eisessig).

13. *Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-pentamethincyanin-perchlorat* (XIII). 78 mg Piperylencarbonsäure, 349 mg I und 75 mg Natriumacetat (krist.) wurden in 5 ml Eisessig 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Eisessig wurde das als Nebenprodukt entstandene Monomethin entfernt. Der Rückstand wurde in Nitromethan gelöst und die Lösung tropfenweise mit Äther versetzt. Bronzeglänzende Kriställchen, Smp. 234/35° (Zers.). Mit grünelber Farbe löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} = 407 (Schulter) 495, 879 nm (in Eisessig).

$C_{39}H_{29}O_4ClS_2$ Ber. C 70,84 H 4,42 S 9,70 Cl 5,36%
(661,2) Gef. „ 70,8 „ 4,4 „ 10,3 „ 4,9 %

14. [4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[2-(1-methyl-benzoxazolyl)]-monomethincyanin-perchlorat (XIV). – a) 0,35 g I, 0,25 g 1,2-Dimethyl-benzoxazolium-perchlorat und 0,08 g Natriumacetat (wasserfrei) wurden in 10 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus Methanol oder Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Ausbeute 52%.

b) 0,9 g 2,6-Diphenylthiopyron und 0,8 g 1,2-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat wurden 2 Std. in 10 ml Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Weiterverarbeitung wie unter a). Ausbeute 53%.

Rote Kriställchen, ab 147° beginnende Zers. Mit oranger Farbe löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 285 (4,01), 343 (4,08), 484 (4,71) (Schulter) 509 nm (4,66); λ_{min} (log ϵ) = 307 (3,77), 388 nm (3,48) (in Eisessig).

$C_{26}H_{20}O_5NCIS$ (494,0) Ber. N 2,84 S 6,50 Cl 7,2% Gef. N 2,7 S 6,5 Cl 7,3%

15. [4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[2-(1,3,3-trimethyl-indolin)]-monomethincyanin-perchlorat (XV). – a) 0,35 g I, 0,27 g FISCHER-Basen-perchlorat und 10 Tropfen reines Triäthylamin wurden in 10 ml Methanol 20 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und unter Rühren in eine mit etwas Perchlorsäure versetzte wässrige Lösung von Natriumperchlorat gegeben. Nach 1 Std. wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Umkristallisation liess man zur Lösung des Rohproduktes in Nitromethan langsam ein Gemisch von Äther/Benzol 1:1 zutropfen.

b) 0,6 g II, 0,5 g 1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat und 0,3 g Natriumacetat wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Weiterverarbeitung wie unter a). Ausbeute 80%.

c) Analog VIIIa aus 0,9 g FISCHER-Base. 20 Min. kochen. Umkristallisieren wie unter a).

Grünglänzende Kriställchen, Smp. 223/24° (Zers.). Blaurot löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 249 (4,31), 348 (4,05), 517 nm (4,60); λ_{min} (log ϵ) = 403 nm (3,44) (in Eisessig).

$C_{26}H_{26}O_4NCIS$ (520,1) Ber. C 66,97 H 5,04 S 6,17% Gef. C 66,8 H 5,0 S 6,5%

16. [4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[2-(1-methyl-benzthiazolyl)]-monomethincyanin-perchlorat (XVI). Analog XIVa oder XIVb aus 1,2-Dimethyl-benzthiazoliumperchlorat. Umkristallisieren aus Methanol oder Essigsäureanhydrid. Olivgrünglänzende Kriställchen, Zers. ab 276°. Rot löslich in Äthanol, Eisessig, blaurot in Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 273 (3,92), 296 (3,95), 348 (4,12), 508 (4,71), 532 nm (4,69); λ_{min} (log ϵ) = 312 (3,87), 427 (3,48), 525 nm (4,69) (in Eisessig).

$C_{26}H_{20}O_4NCIS_2$ Ber. C 61,2 H 3,9 N 2,7 Cl 7,0 S 12,6%
(510,0) Gef. „ 60,9 „ 3,9 „ 2,7 „ 7,0 „ 12,7%

17. [4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[2-(1-methyl-benzselenazolyl)]-monomethincyanin-perchlorat (XVII). Analog XIVa oder XIVb aus 0,31 g 1,2-Dimethyl-benzselenazolium-perchlorat. Umkristallisieren aus Methanol. Olivfarbene Kriställchen, Zersp. 298°. Blaustichig rot löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 272 (4,00), 352 (4,15), 518 (4,68), 542 nm (4,68); λ_{min} (log ϵ) = 311 (3,79), 410 nm (3,68) (in Eisessig).

$C_{26}H_{20}O_4NCISse$ (556,9) Ber. C 56,07 H 3,62 N 2,52% Gef. C 55,6 H 3,9 N 2,6%

18. [4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[2-(5-methyl-benzdithiylum-1,3)]-monomethincyanin-perchlorat (XVIII). – a) 0,28 g 2,5-Dimethyl-benzdithiylum-perchlorat [4] 0,35 g I und 10 Tropfen Triäthylamin wurden in 10 ml Methanol 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Ausbeute 50%.

b) 0,37 g II, 0,31 g 2-Methylmercapto-5-methyl-benzdithiylum-perchlorat [9] und 0,08 g Natriumacetat wurden in 15 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Weiterverarbeitung wie unter a). Ausbeute 59%.

Bronzeglänzende violette Kriställchen, Smp. 258/60° (Zers.). Violett löslich in Äthanol und Eisessig, blaurot in Pyridin. λ_{max} (log ϵ) = 258 (4,31), 392 (4,16), 577 nm (4,92); λ_{min} (log ϵ) = 340 (3,60), 456 nm (2,68) (in Eisessig).

$C_{26}H_{19}O_4ClS_3$ (527,1) Ber. C 59,25 H 3,63 S 18,25% Gef. C 59,1 H 3,6 S 18,4%

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Synthese von 2,6-Diphenyl- und 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat ausgehend von dem leicht zugänglichen 2,6-Diphenyl-tetrahydro-thiopyron wird mitgeteilt. Das 2,6-Diphenyl-thiopyrylium-perchlorat ist zu autoxydativen Kondensationen befähigt. Die Darstellung einer Reihe von Thiopyryloxyanen und verwandten Farbsalzen wird beschrieben.

Institut für Farbenchemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. WIZINGER & A. LUTHIGER, *Helv.* **36**, 526 (1953).
 [2] R. WIZINGER & H. VON TOBEL, *Helv.* **40**, 1305 (1957).
 [3] K. H. HENKEL, Diss., Basel 1959.
 [4] AUGUSTE GRÜNE & R. WIZINGER, 1936, unveröffentlicht.
 [5] P. ULRICH, Diss., Basel 1954; R. WIZINGER & P. ULRICH, *Helv.* **39**, 207 (1956).
 [6] F. ARNDT, P. NACHTWEG & J. PUSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 1637 (1925).
 [7] P. ULRICH, Diss., Basel 1954; R. WIZINGER & P. ULRICH, *Helv.* **39**, 217 (1956).
 [8] R. KUHN, A. WINTERSTEIN & G. BALSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 3182 (1930).
 [9] L. SODER & R. WIZINGER, *Helv.* **42**, 1733 (1959).
 [10] H. J. ANGLIKER, Diss., Basel 1965.
 [11] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», p. 198, Third Edition 1959, Longmans, Green and Co. Ltd., London.

245. Zur Kenntnis ätherischer Öle

5. Mitteilung [1]

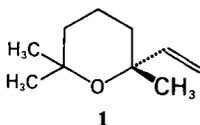
**Zwei Monoterpenoxide aus dem sog. «destillierten» Limetten-Öl
(*Citrus medica* L., var. *acida* BRANDIS; *Citrus aurantifolia* SWINGLE)**

von H. Strickler und E. sz. Kováts

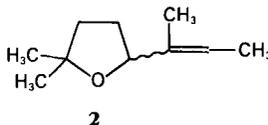
(8. VIII. 66)

1. Allgemeiner Teil

Aus dem sog. «destillierten» Limetten-Öl wurden zwei neuartige Monoterpenoxide $C_{10}H_{17}O$ isoliert [1].



Prozent im Öl: 0,16



0,30

Das nahezu racemische Oxid **1** ($[\alpha]_D^{20} = +0,3^\circ$) gab bei der Hydrierung in Cyclohexan in Gegenwart eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators ein Dihydroprodukt. Die Behandlung des Oxids **1** mit Osmium(VIII)-oxid/Natriumperjodat führte zu Cinaldehyd, der mit Silberoxid zu α -Cinensäure (**3**)¹⁾ oxydiert werden

¹⁾ Die Referenzverbindung wurde durch Oxydation von 1,8-Cineol zu Cineolsäure [2] und durch Decarboxylierung der Cineolsäure zu α -Cinensäure [3] hergestellt.