

Die gute Löslichkeit von II und III in polaren Lösungsmitteln sowie die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid lassen auf eine ionische Struktur dieser Stoffe gemäß  $[R_2PCl_2]^+$   $[R_2PCl_4]^-$  bzw.  $[R_2PBr_2]^+$   $Br_3^-$  schließen.

Eingegangen am 31. Oktober 1961 [Z 175]

[1] M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepelewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1949, 56.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Angew. Chem. 71, 162 (1959).

[3] P. J. Christen, L. M. van der Linde u. F. N. Hooge, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 (1959).

[4] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959).

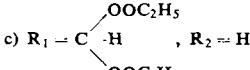
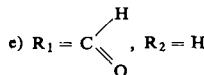
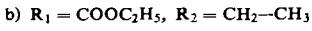
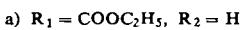
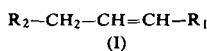
## Disubstituierte Dithian-Ringe

Von Doz. Dr. habil. B. Hirsch und Dipl.-Chem. H. Fink

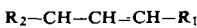
Institut für Farbenchemie der T. U. Dresden

R. Tschesche [1] hat aus  $\gamma$ -Acetyl-mercaptop- $\alpha$ -pentensäure(2)-äthylester durch Einwirkung von methylalkoholischer Natronlauge ein kristallines Produkt erhalten und als [2.5-Dimethyl-dithian-(1.4)]-diessigsäure-(3.6) beschrieben. Diese Reaktion haben wir näher untersucht.

$\alpha$ . $\beta$ -ungesättigte Verbindungen vom Typ

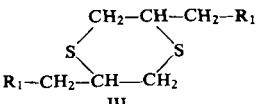


wurden nach Wohl-Ziegler mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromiert und bei Zimmertemperatur in Benzollösung mit methylalkoholischer Kaliumthioacetat-Lösung umgesetzt. In Ausbeuten von 90 bis 95 % entstehen dann  $\gamma$ -Acetyl-mercaptop-Verbindungen (II), farblose bis leicht gelbe Öle von schwachem, aber anhaftenden Geruch.



Läßt man zu einer etwa 30-proz. methylalkoholischen Lösung von II bei Zimmertemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre so viel 10-proz. methylalkoholische Natronlauge tropfen, wie zur Verseifung der Acetylmercaptop-Gruppe (evtl. noch von  $R_1 = COOC_2H_5$ ) nötig (pH-Wert stets < 8–9) ist, so entstehen tiefrote Lösungen.

Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser verdünnt, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, ausgeäthert und der Äther abgetrieben. Neben reichlich übelriechenden, gelben bis rotbrau-



Ausb. 22,7 %; Fp (subl.) 180°C



Ausb. 22,0 %; Fp 184°C

nen, zähen Produkten fallen bei IIa und IIb farblose kristalline Stoffe an, deren IR-Spektren, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auf Dithiankörper hinweisen.

IIc gibt ein farbloses, nur in Dimethylformamid lösliches Polymeres, das keine Aldehydreaktionen mehr zeigt. IIb und IIe liefern keine kristallinen Produkte.

Die Anlagerung der intermedial entstehenden freien Mercapto-Gruppe an die Doppelbindung eines benachbarten Moleküls unter Ausbildung von Dithian-Ringen scheint begünstigt, wenn a) eine primäre Mercapto-Gruppe entstehen kann; b) die Polarisierung der Doppelbindung durch eine in Konjugation stehende Carbonyl-Gruppe bzw. Nitrit-Gruppe stark genug ist; c) wenn kein anderer Reaktionsverlauf (z. B. Reaktion der Mercaptogruppe und Aldehydgruppe) möglich ist.

Eingegangen am 6. November 1961 [Z 167]

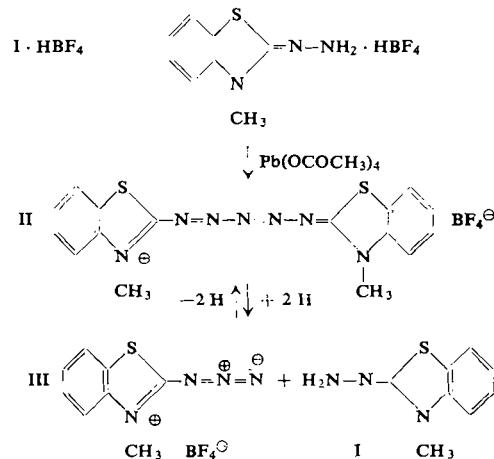
[1] R. Tschesche, H. Barkemeyer u. G. Heuschkel, Chem. Ber. 88, 1261 (1955).

## Pentaaza-pentamethin-cyanine

Von Prof. Dr. S. Hünig [1], Dozent Dr. H. Balli und Dipl.-Chem. H. Quast [2]

Chemisches Institut der Universität Marburg und Institut für Organische Chemie der Universität München

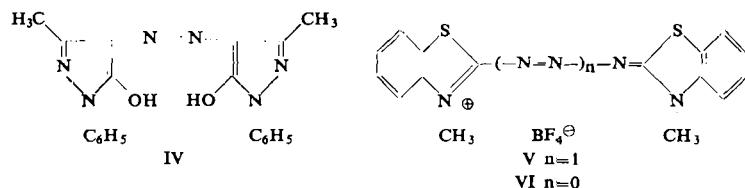
Nachdem Tetraaza-pentamethin-cyanine synthetisiert werden konnten [3], gelang nun auch die Isolierung der Pentaaza-pentamethin-cyanine. Das Bis-(3-methyl-benzthiazol-2)-Derivat (II) entsteht bei der Oxydation von 3-Methyl-benzthiazol-2-hydrazon-fluoroborat (I·HBF<sub>4</sub>) mit Bleitetraacetat in schwach saurer methanolischer Lösung als violettes Farbsalz.



II bildet metallisch grünglänzende Nadeln aus tiefgekühltem Acetonitril ( $\lambda_{max} = 552 \text{ m}\mu, \epsilon = 55500$  (Acetonitril)).

Bei der Titration mit TiCl<sub>4</sub> in Acetonitril bis zur Entfärbung werden zwei Reduktionsäquivalente aufgenommen. Als Reduktionsprodukte wurden 81–87 % I als p-Nitrobenzalazin isoliert [4] und 57–67 % des Azidiniumsalzes III [5] optisch als Farbstoff IV gefaßt, der mit überschüssigem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 entsteht [5].

Beim trockenen Erhitzen von II auf 110 °C entsteht unter Stickstoff-Entwicklung das Triaza-trimethin-cyanin V (55 %) und das Mono-aza-cyanin VI (24 %, jeweils optisch be-



stimmt), – eine weitere Stütze für die Konstitution von II. II ist die Ursache für die violette Färbung, die E. Besthorn [6] aus I mit NaNO<sub>2</sub> im schwach sauren Medium erhielt und die G. Hensecke und G. Hanisch [7] beim Mischen der Lösungen von I und III beobachteten. Die Dehydrierung übernimmt dabei vermutlich überschüssiges Azidiniumsalz III [8]. Demgemäß können aus Azidiniumsalzen und „Hydrazen“ mit