

borate d'éthyle: distillat des parties non alcooliques: 3,3 g (84%), repris dans l'éther de pétrole et lavés au carbonate 10% et à l'eau. Distillation du résidu dans un ballon *Vigreux* de 5 ml: Eb. 70–72°/0,05 Torr, 3,15 g;  $d_4^{20} = 0,9273$ ,  $n_D^{20} = 1,4821$ ; spectre IR. v. fig. 2,  $n^0$  7.

18. *Cyclisation: tétraméthyl-1,1,2,6-hydroxy-6-octalène (XVIII)*. 3 g de trans-2,6-dihydro- $\gamma$ -irone et 30 ml d'acide sulfurique à 20% ont été agités 2 jours à la machine. Après extraction à l'éther de pétrole, lavages au carbonate 10% et à l'eau, et évaporation du solvant, on a traité le produit au borate d'éthyle.

*Parties alcooliques*: Eb. 66–68°/0,01 Torr, 591 mg;  $d_4^{20} = 0,9729$ ,  $n_D^{20} = 1,5037$ . Liquide incolore, très visqueux, d'odeur faible sans note ambrée, cristallisant très lentement et incomplètement. Spectre IR. v. fig. 2,  $n^0$  8.

$C_{14}H_{24}O$  (208,33) Calculé C 80,71 H 11,61% Trouvé C 80,78 H 11,60%

*Parties non alcooliques*: Eb. 71–74°/0,03 Torr, 1,955 g;  $d_4^{20} = 0,9285$ ,  $n_D^{20} = 1,4823$ : produit de départ inchangé.

#### SUMMARY.

2<sub>4</sub>-methyl-dihydro- $\gamma$ -ionone and trans-dihydro- $\gamma$ -irone have been prepared and cyclized to 1,1-dimethyl-6-ethyl-6-hydroxy-octalene (XVII) and 1,1,2,6-tetramethyl-6-hydroxy-octalene (XVIII) respectively. Whereas the first isomerization is much easier than that of dihydro- $\gamma$ -ionone, the second is much more difficult.

Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie*,  
Genève.

### 23. Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze

von R. Wizinger und P. Ulrich.

(14. XII. 55.)

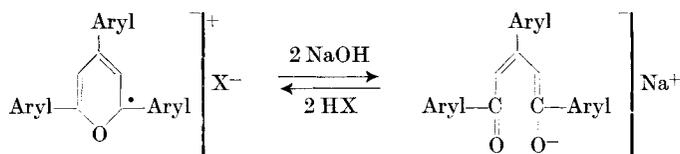
Wenn man von einigen Thioxanthylumsalzen absieht, sind Thiopyryliumsalze u. W. in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben worden. Schon vor längerer Zeit erhielt der eine von uns gemeinsam mit Frl. A. Grüne und später mit A. Luthiger<sup>1)</sup> eine Anzahl von Thiopyryliumsalzen durch Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyron, von Thiochromon, Thioflavon und Cyclothiocumarin mit Dimethylanilin,  $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylenen und einigen anderen leicht kondensierenden Komponenten, aber dieses Verfahren ist einstweilen wenigstens dadurch eingeengt, dass die Zahl der bisher bekannten Thiopyrone usw. nur gering ist und die Darstellung dieser Substanzen verhältnismässig umständlich ist. So kann nur die passive Komponente bequem variiert werden. Man erhält demnach hauptsächlich

<sup>1)</sup> Siehe hierzu Vortragsreferat Schweiz. Chem. Ztg. 1945, 10.

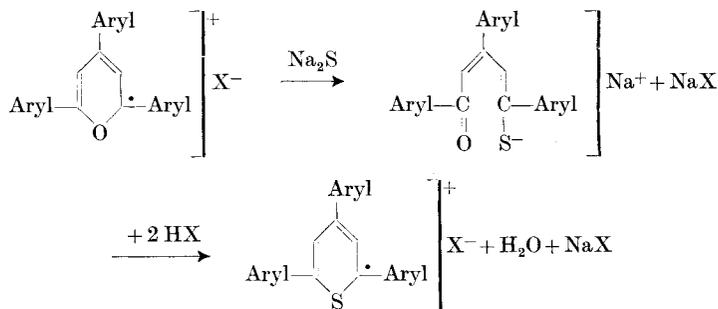
stark unsymmetrische Farbsalze. Die beobachteten Farbercheinungen waren aber so interessant, dass es sehr wünschenswert erschien, eine bequemere Methode grösserer Variationsbreite aufzufinden. Weiter oben<sup>2)</sup> wurde ein Verfahren beschrieben, nach welchem 2,4,6-Triarylpyryliumsalze und die analogen Pyridiniumsalze in hinreichender Mannigfaltigkeit zugänglich sind. Stünden auch die entsprechenden Triarylthiopyryliumsalze zur Verfügung, so wäre es möglich, an klaren Beispielen den Einfluss des Ringschlusses mit  $-S-$  auf die Lichtabsorption zu erfassen.

Tatsächlich gelang es uns, eine überraschend einfache Methode zur Umwandlung von Triarylpyryliumsalzen in Triarylthiopyryliumsalze aufzufinden. Es genügt, die Pyryliumsalze in Aceton kurz mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln und wieder anzusäuern.

Lässt man auf ein Triarylpyryliumsalz Natronlauge einwirken, so bildet sich ein Keto-enolat:



Mit Säure bildet sich das Pyryliumsalz zurück. Mit Natriumsulfid wird der Pyryliumring ebenfalls geöffnet, nur entsteht jetzt ein Keto-thioenolat. Dies verrät sich am Auftreten einer intensiven blaroten bis gelbrotten Farbreaktion (die analogen Ketoenolate sind rotgelb bis gelb). Mit Säuren schliesst sich der Ring wieder unter Wasserabspaltung, wobei der Schwefel haften bleibt und in den Ring tritt:

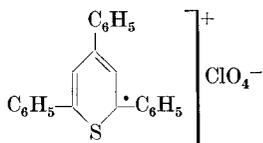


Die Bildung des Keto-thioenolats ist vielfach in wenigen Augenblicken, längstens aber in einer halben Std. beendet. Längere Einwirkung des Natriumsulfids kann schädlich sein. Angesäuert wurde

<sup>2)</sup> R. Wizinger, S. Losinger & P. Ulrich, *Helv.* **39**, 5 (1956).

stets mit Überchlorsäure. Die Perchlorate lassen sich meist aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von beiden gut umkristallisieren.

Die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Farbtöne a) und Absorptionsmaxima b) beziehen sich auf Lösungen in Eisessig. Die Auxochrome befinden sich stets in p-Stellung. Unter c) sind die Absorptionsmaxima der entsprechenden Pyryliumsalze angeführt (Ringschluss mit  $-O-$ ), unter d) diejenigen der analogen N-Methylpyridiniumsalze (Ringschluss mit  $>N-CH_3$ ).

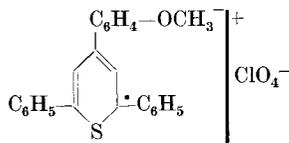


Ia) grünstichig gelb

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 375  $m\mu$  (ca. 410  $m\mu$ ?)

c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 360  $m\mu$  (ca. 408  $m\mu$ ?)

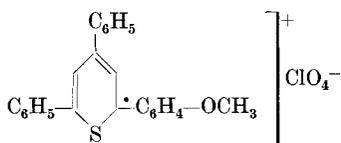
d)  $-N-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 306  $m\mu$



IIa) orangegelb

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 430  $m\mu$

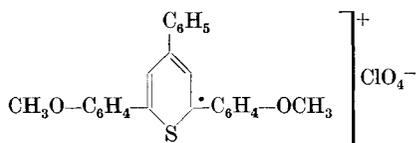
c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 418  $m\mu$



IIIa) gelborange

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 460  $m\mu$

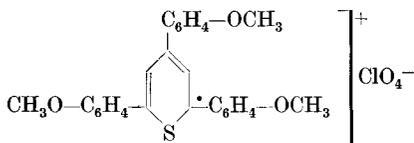
c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 454  $m\mu$



IVa) orange

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 486  $m\mu$

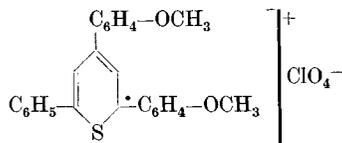
c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 478  $m\mu$



Va) gelborange

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 448  $m\mu$  (ca. 480  $m\mu$ ?)

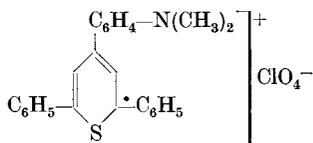
c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 420  $m\mu$  (ca. 460  $m\mu$ ?)



VIa) orangegelb

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 442  $m\mu$  (ca. 470  $m\mu$ ?)

c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 416  $m\mu$  (ca. 450  $m\mu$ ?)

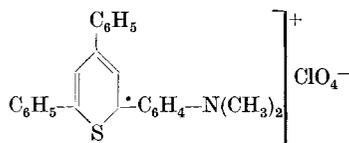


VIIa) blau

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 583  $m\mu$

c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 540  $m\mu$

d)  $-N-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 440  $m\mu$



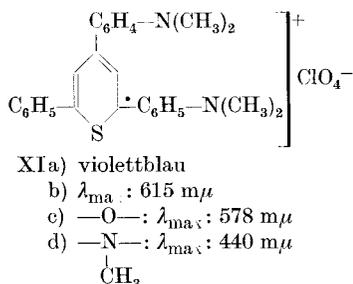
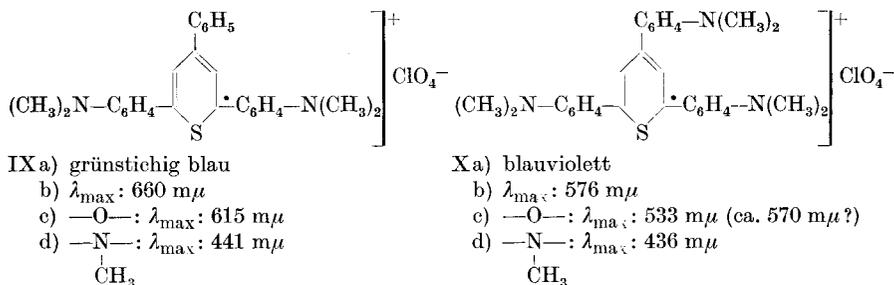
VIIIa) blau

b)  $\lambda_{\text{max}}$ : 610  $m\mu$

c)  $-O-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 563  $m\mu$

d)  $-N-$ :  $\lambda_{\text{max}}$ : 441  $m\mu$





Die Angabe eines zweiten Maximums (in Klammern, mit Fragezeichen) bedeutet, dass die Absorptionskurve auf ihrem nach längeren Wellen absteigenden Ast eine mehr oder minder deutlich ausgeprägte Schulter zeigt, vielleicht als Folge eines zweiten Maximums des angegebenen grob geschätzten Wertes.

Noch mehr als bei den Triarylpyryliumsalzen fällt bei den Thiopyryliumsalzen die Schönheit der Farbtöne auf. Das Triphenylthiopyryliumperchlorat und seine Methoxyderivate zeigen sowohl im festen Zustand wie in Lösung starke Fluoreszenz.

Zunächst ergibt sich, dass die Triarylthiopyryliumsalze durchweg bei längeren Wellen absorbieren als die Triarylpyryliumsalze. Beim auxochromfreien Grundkörper beträgt der bathochrome Effekt nur einige wenige  $m\mu$ . Bei den Verbindungen mit Methoxygruppen bewegt er sich in der Größenordnung bis zu etwas über 25  $m\mu$ , in den Farbsalzen mit Dimethylaminogruppen werden Werte bis zu über 45  $m\mu$  erreicht. Im ganzen verlaufen beide Reihen völlig gleichsinnig. Ein einzelnes Auxochrom wirkt in einem  $\alpha$ -ständigen Benzolring stärker bathochrom als in einem  $\gamma$ -ständigen. Die tiefste Farbe wird erreicht, wenn sich zwei Auxochrome in den beiden Benzolringen in 2,6-Stellung befinden. Das dritte Auxochrom wirkt hypsochrom.

In der Abhandlung von *R. Wizinger, S. Losinger & P. Ulrich*<sup>2)</sup> war der bathochrome Effekt von Dimethylaminogruppen in der Triphenylpyryliumreihe und in der Triphenylpyridiniumreihe einander gegenübergestellt worden. Die dort beobachteten Beziehungen erfahren in der Thiopyryliumreihe noch eine deutliche Akzentuierung.

Es beträgt der bathochrome Effekt bei den unsubstituierten Grundkörpern beim Übergang von der N-Methylpyridinium- zur Pyryliumreihe 54  $m\mu$ , und beim Übergang von der N-Methylpyridinium- zur Thiopyryliumreihe 69  $m\mu$ . Bei den Salzen mit einer Dimethylamino-Gruppe im 2-ständigen ( $\alpha$ ) Benzolring sind die entsprechenden Werte 122 und 169  $m\mu$ , und bei den Farbsalzen mit je einer Dimethylamino-Gruppe in den 2- und 6-ständigen Kernen ( $\alpha, \alpha'$ ) sogar 174 und 219  $m\mu$ !

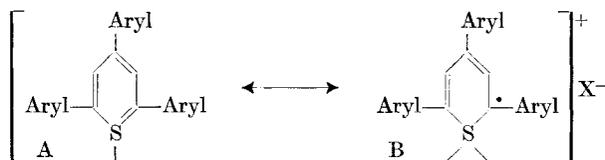
Bei dieser Art der Betrachtung vergleichen wir gleichartig substituierte Systeme und variieren jeweils die ringschliessende Gruppe. Wir können aber auch umgekehrt den Einfluss der Variation der Substitution bei gleichbleibender ringschliessender Gruppe ermitteln.

So ist der bathochrome Effekt von

	1 -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> im $\gamma$ -Kern	1 -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> im $\alpha$ -Kern	2 -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in den $\alpha, \alpha'$ -Kernen
in der Pyridiniumreihe . . .	134 $m\mu$	135 $m\mu$	135 $m\mu$
in der Pyryliumreihe . . . .	180 $m\mu$	203 $m\mu$	255 $m\mu$
in der Thiopyryliumreihe .	208 $m\mu$	235 $m\mu$	285 $m\mu$

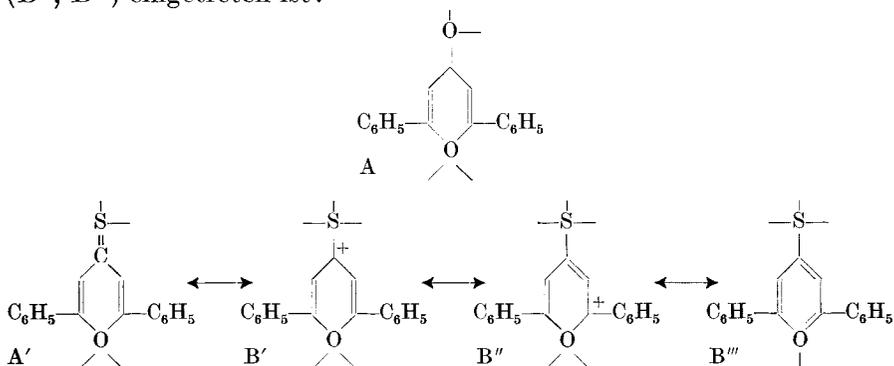
Es tritt deutlich in Erscheinung, dass in den hier untersuchten Reihen die Thiopyryliumsalze noch tieferfarbig sind als die Pyryliumsalze, und dass das 2,4,6-Triphenylthiopyryliumion stärker auf Auxochrome anspricht als das 2,4,6-Triphenylpyryliumion und ganz besonders als das 2,4,6-Triphenylpyridiniumion.

Es wurde bereits darauf hingewiesen<sup>2)</sup>, dass die relativ kurzwellige Absorption der Pyridiniumsalze sich daher erklärt, dass im unangeregten Grundzustand in den Pyridiniumionen die Bindung zwischen N und C dem Doppelbindungscharakter (d.h. dem Imoniumzustand) näher steht als diejenige zwischen O und C in den Pyryliumsalzen. Umgekehrt ausgedrückt, die Pyryliumsalze sind deswegen tieferfarbig, weil sie den Oxoniumzustand nicht voll erreichen. Die noch tiefere Farbe der Thiopyryliumsalze deutet darauf hin, dass die Bindung zwischen S und C noch weiter vom Doppelbindungscharakter entfernt ist. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der Thioketone, welches auf eine starke Polarisierung der Doppelbindung deutet. Wir müssen also annehmen, dass in einem Thiopyryliumsalz der Zustand A nicht voll erreicht wird, sondern dass schon eine merkliche Annäherung an den Zustand B stattfindet, bzw. an sich davon ableitende Verteilungen der Elektronendichte (evtl. unter Einbeziehung der Arylgruppen und der Auxochrome):

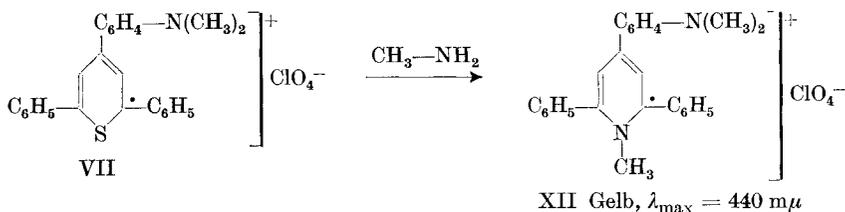


Die etwas eingehendere elektronentheoretische Deutung dieser Beziehungen soll an anderer Stelle erfolgen.

In diesem Zusammenhang verdient eine interessante Beobachtung von *F. Arndt*<sup>3)</sup> Erwähnung. Dieser Forscher fand, dass 2,6-Diphenyl-4-thiopyron sich in siedendem Alkohol mit KSH in kurzer Zeit zu ca. 50% zum Dithiopyron umsetzt, während beim 2,6-Diphenylpyron selbst der Austausch des Ringsauerstoffs gegen S nur in Spuren erfolgt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Thiocarbonylgruppe viel stärker polarisiert ist als die Carbonylgruppe. Das Diphenylpyron steht dem reaktionsträgen Zustand A noch sehr nahe, während beim  $\gamma$ -Thiopyron schon eine merkliche Annäherung an den polarisierten Zustand B' und damit an den Carbenium- bzw. Pyryliumzustand (B'', B''') eingetreten ist:



Während sich die Triarylpyryliumsalze mit primären aliphatischen und auch mit primären aromatischen Aminen leicht in N-Alkyl- und in N-Aryl-pyridiniumsalze umwandeln lassen, gelingt diese Reaktion bei unseren Triarylthiopyryliumsalzen wesentlich schwerer. Sie verläuft mit Methylamin noch einigermaßen glatt, wie im folgenden Beispiel:

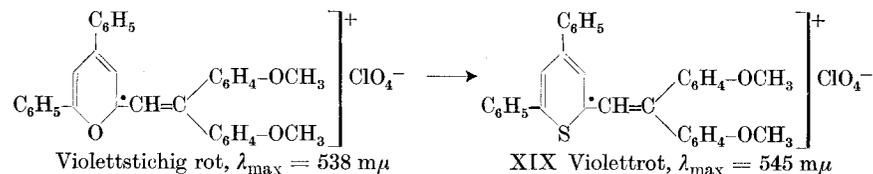
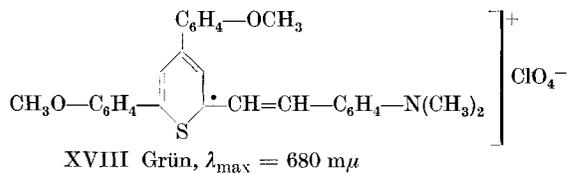
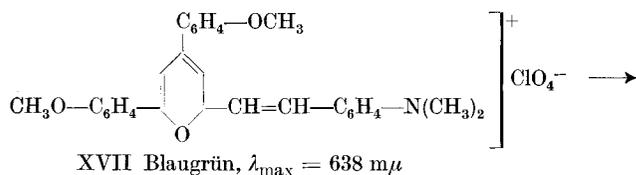
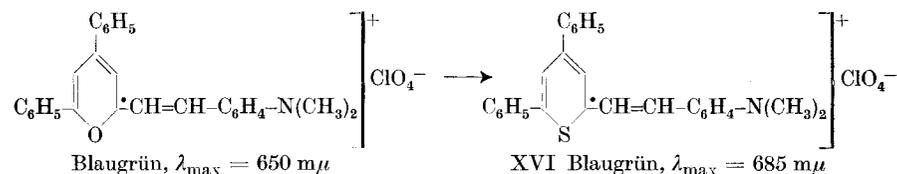
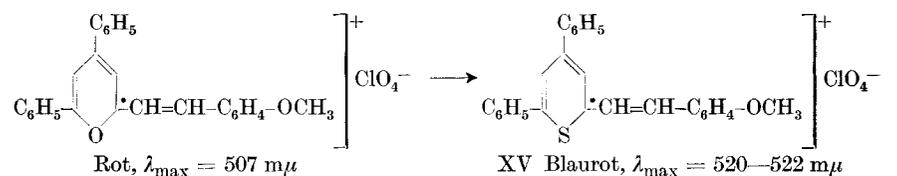
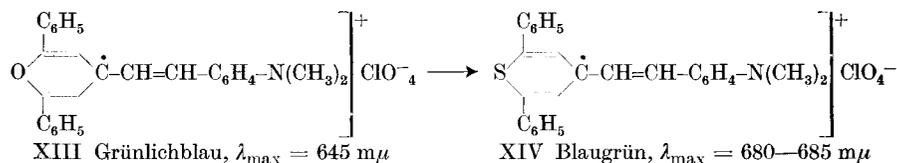


Im Gegensatz dazu war der Umsatz mit Anilin auch nach mehrstündigem Erhitzen noch nicht vollständig.

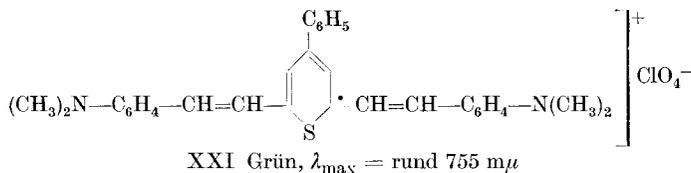
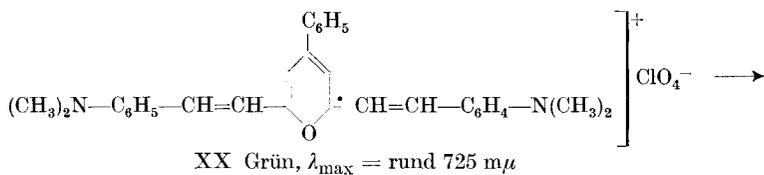
Es erschien nun reizvoll, zu prüfen, ob die Umwandlung von Pyryliumsalzen in Thiopyryliumsalze auch bei Vinylenhomologen möglich ist. Vinylenhomologe der Triarylpyryliumsalze sind aus  $\alpha$ -

<sup>3)</sup> *F. Arndt*, Revue de la Faculté de l'Univ. d'Istanbul, A 13, 57 (1948).

bzw.  $\gamma$ -Methylpyryliumsalzen durch Kondensation mit Aldehyden und Ketonen gut zugänglich; sie setzen sich mit primären Aminen leicht zu Pyridiniumfarbstoffen um<sup>4</sup>). Wir begnügten uns zunächst mit einigen Stichproben. Sie führten sämtliche zum gewünschten Erfolg. Die Umsetzung mit Natriumsulfid erfolgt auch hier sehr rasch; in der Regel muss nach wenigen Min. angesäuert werden, um Zersetzung zu vermeiden. Die ziemlich wahllos ausgesuchten Beispiele sollen lediglich dartun, dass die Reaktion sowohl bei  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Monovinylen- wie bei  $\alpha, \alpha'$ -Divinylverbindungen gelingt:



<sup>4</sup>) A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; D.R. Patentanmeld. I. 53 631.



Die Ausgangspyryliumsalze für die Thiopyryliumsalze XV, XVI, XVIII, XIX, XXI waren bereits im Rahmen früherer Untersuchungen dargestellt worden, doch wurde XVII erstmals analysiert und für XX eine vereinfachte Methode angewandt (siehe exper. Teil). Neu erhalten wurde XIII aus 4-Methyl-2,6-diphenylperchlorat in der üblichen Weise.

Man darf hoffen, dass nun die Möglichkeit gegeben ist, umfangreiches Material zum Studium der unsym. Pyridino-, Pyrylo- und Thiopyrylomethine zu beschaffen.

### Experimenteller Teil.

I. 2,4,6-Triphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Zu einer Lösung von 0,82 g 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat in 40 cm<sup>3</sup> Aceton gibt man 1 g krist. Natriumsulfid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und lässt unter öfterem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Std. stehen. (Farbumschlag nach intensiv blaurot). Dann säuert man mit 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure an und verdünnt mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach 2 Std. absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig. — Schöne gelbe Nadeln. Smp. 210—211°. Fluoreszenzfarbe der Kristalle grünstichig gelb, der Eisessiglösung bläulichgrün.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{ClS}$  Ber. S 7,55% Gef. S 7,39%

II. 4-Anisyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,88 g 4-Anisyl-2,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. — Orangefarbene Nadeln. Smp. 214—215°. Fluoreszenzfarbe orangefarot (Krist.), bzw. grünlichgelb (in Eg.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{ClS}$  Ber. S 7,05% Gef. S 6,85%

III. 2-Anisyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,88 g 2-Anisyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. — Leuchtend orangefarbene Nadeln. Smp. 148—150°. Fluoreszenzfarbe orangefarot (Krist.), bzw. orange (in Eg.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{ClS}$  Ber. S 7,05% Gef. S 7,15%

IV. 2,6-Dianisyl-4-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,94 g 2,6-Dianisyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. — Rote Nadelchen. Smp. 228—230°. Fluoreszenzfarbe scharlachrot (Krist.), bzw. orange (in Eg.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{ClS}$  Ber. S 6,61% Gef. S 6,52%

V. 2,4,6-Triphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,0 g 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat. — Rote Kriställchen. Smp. 292—293°. Fluoreszenzfarbe scharlachrot (Krist.), bzw. orangegelb (in Eg.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{ClS}$  Ber. C 60,64 H 4,50 S 6,22%  
Gef. „ 60,58 „ 4,58 „ 5,90%

VI. 2,4-Dianisyl-6-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,94 g 2,4-Dianisyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. — Orangerote Nadelchen. Smp. 238–240°. Fluoreszenzfarbe scharlachrot (Krist.), bzw. grünstichig gelb (in Eg.).

$C_{25}H_{21}O_6ClS$  Ber. C 61,92 H 4,37 S 6,51%  
Gef. „ 61,83 „ 4,50 „ 6,57%

VII. 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,9 g 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. — Grün bronzierende feine Nadeln. Smp. 247–249°.

$C_{25}H_{22}O_4NCIS$  Ber. C 64,16 H 4,74 S 6,85%  
Gef. „ 64,07 „ 4,88 „ 6,41%

VIII. 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,9 g 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. — Dunkelviolette glänzende Nadeln. Smp. 265–266°.

$C_{25}H_{22}O_4NCIS$  Ber. S 6,85% Gef. S 6,54%

IX. 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1 g 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. — Dunkelviolette rotschimmernde Nadeln. Smp. 264–265°.

$C_{27}H_{27}O_4NCIS$  Ber. C 63,45 H 5,33 S 6,27%  
Gef. „ 63,48 „ 5,40 „ 6,12%

X. 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,07 g 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat (statt 40 cm<sup>3</sup> Aceton, 80 cm<sup>3</sup>). — Schwarzgrüne Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Die violettblaue Lösung in Eisessig fluoresziert schwach rot.

$C_{25}H_{32}O_4N_3ClS$  Ber. C 62,86 H 5,82 S 5,79%  
Gef. „ 62,66 „ 5,95 „ 5,11%

XI. 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1 g 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. — Schwarzgrüne goldglänzende Nadeln. Smp. 256–257°.

$C_{27}H_{27}O_4N_2ClS$  Ber. S 6,27% Gef. S 5,95%

XII. N-Methyl-2,6-diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyridinium-perchlorat. 0,5 g VII in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol heiss lösen, Zugabe von 30-proz. alkoholischer Methylaminlösung, 30 Min. unter Rückfluss erhitzen. Ausfällen mit Äther. Umkristallisieren aus Alkohol. — Dunkelorangefarbene Nadeln. Smp. 262–263.

$C_{26}H_{25}O_4N_2Cl$  Ber. N 6,03% Gef. N 6,11%

XIII. 2,6-Diphenyl-4-dimethylaminostyryl-pyrylium-perchlorat. 0,7 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd und 20 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzen. Nach 4 Std. absaugen, umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Blauviolette Nadelchen. Smp. 272°.

$C_{27}H_{24}O_5NCl$  Ber. C 69,11 H 5,20 N 2,78%  
Gef. „ 69,26 „ 5,20 „ 2,82%

XIV. 2,6-Diphenyl-4-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,9 g XIII in 100 cm<sup>3</sup> Aceton suspendieren, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugeben, 2 Min. schütteln. 10 cm<sup>3</sup> Perchlorsäure (20-proz.) und 100 cm<sup>3</sup> Wasser zugeben. Nach 5 Std. absaugen, umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Blauviolette Nadelchen. Smp. 275–280°.

$C_{27}H_{24}O_4NCIS$  Ber. C 65,64 H 4,90 S 6,49%  
Gef. „ 65,50 „ 5,01 „ 6,52%

XV. 4,6-Diphenyl-2-methoxystyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,95 g 4,6-Diphenyl-2-methoxystyryl-pyrylium-perchlorat<sup>4)</sup> in 40 cm<sup>3</sup> Aceton lösen, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 7 cm<sup>3</sup> Wasser zugeben, eine Min. schütteln. Mit 10 cm<sup>3</sup> Überchlor-

säure (20-proz.) ansäuern; 40 cm<sup>3</sup> Wasser zufügen. Nach 5 Std. absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig. — Dunkelrote Nadeln. Über 225° Zers.

$C_{26}H_{21}O_5ClS$	Ber. C 64,92	H 4,40	S 6,67%
	Gef. „ 64,99	„ 4,30	„ 6,44%

XVI. 4,6-Diphenyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. Analog XIV aus 0,9 g 4,6-Diphenyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-pyryliumperchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig. — Violettblaue metallglänzende Nadelchen. Smp. 266—267°.

$C_{27}H_{24}O_4NClS$	Ber. C 65,64	H 4,90	S 6,49%
	Gef. „ 65,75	„ 4,82	„ 6,54%

XVII. 4,6-Dianisyl-2-dimethylaminostyryl-pyrylium-perchlorat, 0,9 g 2-Methyl-4,6-dianisyl-pyrylium-sulfoacetat, 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd und 20 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Lösung von 0,3 g NaClO<sub>4</sub> in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben. Nach einigen Std. umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Dunkelblaue Nadelchen. Smp. 268°.

$C_{29}H_{28}O_4NCl$	Ber. C 64,74	H 5,25%	Gef. C 64,89	H 5,32%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

XVIII. 4,6-Dianisyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 1,06 g XVII in 100 cm<sup>3</sup> Aceton suspendieren, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugeben; eine Min. schütteln. Mit 10 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (20-proz.) ansäuern, 100 cm<sup>3</sup> Wasser zufügen. Nach 5 Std. absaugen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. — Violettblaue Nadelchen. Smp. 252—253°.

XIX. 4,6-Diphenyl-2-(β,β-dianisyl-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat. 1,14 g 4,6-Diphenyl-2-(β,β-dianisyl-vinyl)-pyrylium-perchlorat in 100 cm<sup>3</sup> Aceton suspendieren, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugeben. 3 Min. schütteln. Ansäuern mit 10 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (20-proz.). 20 cm<sup>3</sup> Wasser zufügen. Am anderen Morgen absaugen, aus Eisessig umkristallisieren. — Goldgrünlänzende Nadelchen. Smp. 186—188°.

$C_{26}H_{21}O_5ClS$	Ber. C 64,92	H 4,40	S 6,67%
	Gef. „ 64,99	„ 4,30	„ 6,44%

XX. 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. 1 g 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat, 2 g Dimethylamino-benzaldehyd und 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzen. 60 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben, nochmals aufkochen, erkalten lassen. — Schöne blauviolette Nadeln (identisch mit dem Produkt nach R. Wizinger & K. Wagner, Helv. **34**, 2300 (1951)).

XXI. 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog XIX aus 1,1 g 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Dunkelviolettblaue Nadeln.

$C_{31}H_{31}O_4N_2ClS$	Ber. C 66,12	H 5,55	S 5,69%
	Gef. „ 66,03	„ 5,63	„ 5,22%

### Zusammenfassung.

2,4,6-Triarylpyryliumsalze lassen sich mit Natriumsulfid in Aceton leicht in Triarylthiopyryliumsalze überführen. Diese sind noch tieferfarbig als die analogen Pyryliumsalze. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe werden kurz besprochen. Die neue Methode ist auch auf die Vinylhomologen der Triarylpyryliumsalze anwendbar.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.