

der Dibiphenylchromreihe („Tetraphenylchromsalze“) besitzen sollen, erscheint es nun sehr bemerkenswert, daß in den Chromatogrammen sich keine Anzeichen für das Vorhandensein echter Pentaphenylchromderivate im Rohbromid wahrnehmen ließen.

Dementsprechend ergab auch das Dibiphenylchromphenolat (Tetraphenylchromphenolat), das seinerzeit von Fr. Hein und W. Just⁶⁾ aus „Tetraphenylchromhydroxyd“ und Natriumphenolat bereitet worden war und eine so überraschende Übereinstimmung mit den Eigenschaften des „Pentaphenylchromhydroxydes“ aufwies, denselben R_F -Wert wie die „Tetraphenylchrom“-Verbindungen. Außerdem konnte in der Eluierungsfront freies Phenol nachgewiesen werden, was auf eine hydrolytische Spaltung schließen läßt⁷⁾.

Diese Feststellung veranlaßte uns, auch das Rohbromid auf einen eventuellen Phenolgehalt zu prüfen, wobei sich herausstellte, daß dieses in der Tat hier ebenfalls in der Lösungsmittelfront des Chromatogrammes anzutreffen war.

Dem Staatssekretariat für Hochschulwesen der DDR sei für die Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

399. Werner Franke: Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten (II)¹⁾; Farbstoffe aus heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. C. Schleussner-Fotowerke GmbH., Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. September 1956)

Es wird über die Umsetzung von heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen mit 2-Methen- ω -aldehyd-anilen von Cyclaminen zu in der Trimethinkette CN-substituierten Cyaninfarbstoffbasen berichtet.

Die beschriebenen Farbstoffe sensibilisieren photographische Halogensilber-Emulsionen.

Durch Umsetzung von heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureestern mit Hydroxylamin werden, wie schon W. Borsche²⁾ gezeigt hat, die Ester-oxime erhalten, die sich durch Verseifung leicht in die Säure-oxime überführen lassen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Säure-oxime, obwohl sie keine im Sinne der Aldolkondensation reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, mit bestimmten heterocyclischen Aldehyden oder deren Anilen Farbstoffe bilden.

Die Kondensation erfolgt in Acetanhydrid, dem gegebenenfalls noch Pyridin zugesetzt wird, unter Kohlendioxyd-Entwicklung. In alkalischem Medium, z. B. in Methanol unter Zusatz von Triäthylamin, tritt keine Reaktion ein.

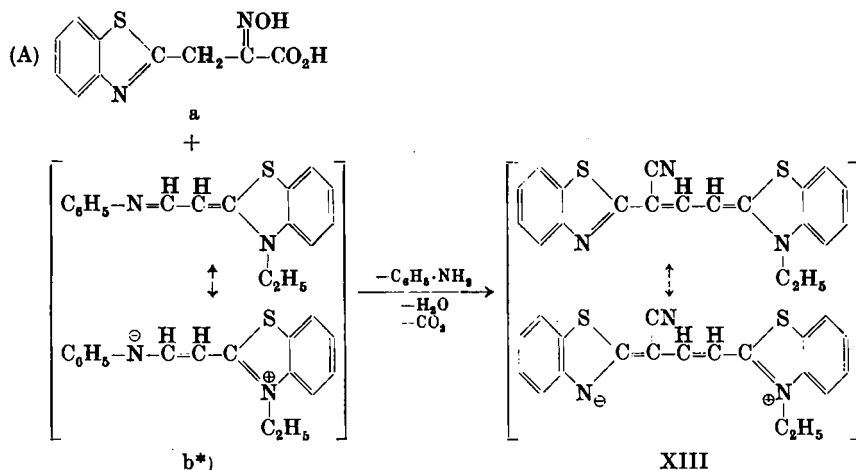
⁶⁾ Vergl. Dissertat. W. Just, Leipzig 1929, S. 18 ff.

⁷⁾ Nachgewiesen mit Diazobenzolsulfonsäure durch Kupplung in alkalischem Milieu.

¹⁾ I. Mittell.: W. Franke, Chem. Ber. **89**, 1887 [1956].

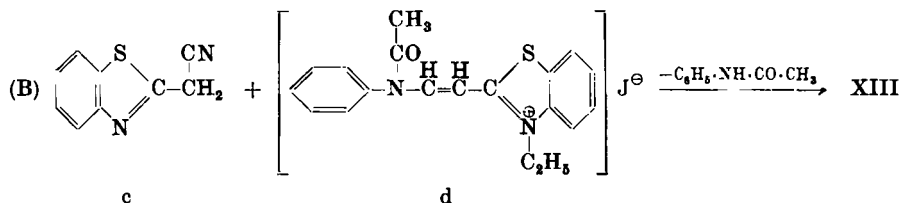
²⁾ W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. **587**, 63 [1939].

Dies deutet darauf hin, daß durch den Einfluß des Acetanhydrids unter Wasserabspaltung und Decarboxylierung aus dem Säureoxim zunächst die Cyanmethyl-Verbindung entsteht, deren aktive Methylengruppe dann sofort mit der Aldehyd-Funktion weiterreagiert (A).



Die Konstitution der erhaltenen Farbstoffe ergibt sich aus ihrer Übereinstimmung in Schmelzpunkten, Absorptionsbanden und Sensibilisierungsspektren mit den Farbstoffen, die nach dem Amer. Pat. 2393 743 erhalten werden können (B).

Diese Patentschrift³⁾ beschreibt in der Polymethinkette CN-substituierte Sensibilisierungsfarbstoffe, die in alkoholischer Lösung durch basenkatalysierte Kondensation von 2-Cyanmethyl-benzthiazol⁴⁾, 2-Cyanmethyl-chinolin⁵⁾ und 4-Cyanmethyl-chinolin⁶⁾ mit solchen quartären heterocyclischen Stickstoffbasen entstehen, die eine reaktionsfähige Aldehyd- oder ähnliche funktionelle Gruppe tragen (z. B. 2-[β -Acetanilino-vinyl]-benzthiazol-äthyljodid⁷⁾).



*) Die Reaktion verläuft unter dem Einfluß des zugesetzten Acetanhydrids wahrscheinlich über ein am Anil-Stickstoff acetyliertes Zwischenprodukt. Vergl. L. G. S. Brooker u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **63**, 3192 [1941].

³⁾ L. G. S. Brooker u. R. H. Sprague, Amer. Pat. 2393 743; C. A. **40**, 3475⁹ [1946].

⁴⁾ W. Borsche u. R. Manteuffel, Liebigs Ann. Chem. **526**, 36 [1936].

⁵⁾ W. Borsche u. L. Bütschli, Liebigs Ann. Chem. **529**, 271 [1937].

⁶⁾ W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. **537**, 64 [1939].

⁷⁾ Wird bei (A) und (B) an Stelle von b und d *p*-Nitroso-diäthylanilin umgesetzt, so sind die Reaktionsprodukte nicht identisch. Bei gleicher Lösungsfarbe liegt der Schmp. der nach (A) erhaltenen Verbindungen in der Regel niedriger.

Die Verwendung der Säure-oxime an Stelle der Cyanmethyl-Verbindungen bietet die Vorteile, daß der Syntheseweg abgekürzt wird und daß bei den Farbstoffen, die aus den sich vom Benzthiazolringsystem abgeleiteten heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen hergestellt werden, die Ausbeute sich stark erhöht, weil die verlustreiche Darstellung und Isolierung der Cyanmethyl-Verbindungen entbehrlich wird.

So bilden sich beispielsweise nach Verfahren (A) aus 4.72 g Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim 4.1 g Farbstoff XIII; jedoch nur 2.2 g XIII nach Verfahren (B), weil aus 4.72 g Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim nur 2.3 g rohes und daraus nur 1.6 g reines 2-Cyanmethyl-benzthiazol erhalten werden.

Farbstoffe mit Benzimidazol-, Benzoxazol- und Benzselenazolokern in Nachbarschaft zum CN-Substituenten ließen sich auf dem Wege über die Brenztraubensäure-oxime nicht herstellen, weil diese Verbindungen nach der Methode von Borsche durch Kondensation der 2-methyl-substituierten Heterobasen mit Oxalester und Umsetzung der Brenztraubensäure-Derivate mit Hydroxylamin nicht zugänglich sind. Synthesen der Brenztraubensäure-oxime auf anderem Wege sind noch nicht versucht worden.

Beim Versuch zur Herstellung von Farbstoffen, bei denen ein α -ständig substituierter Chinolinkern der Cyanmethingruppe benachbart ist, bildet sich bei Zugabe von Acetanhydrid zu dem in Pyridin gelösten Chinolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim ein tiefvioletter leichtzersetzlicher Farbstoff mit einer – im Vergleich zu den im allgemeinen sehr schmalen Absorptionsbanden der Cyaninfarbstoffe – flachen Absorptionskurve mit Maximum bei 560 μ , von Borsche als Anhydrid des acylierten Oxims beschrieben. Statt seiner erhält man aber den gewünschten Cyaninfarbstoff, wenn man zuerst das Anil des sog. ω -Aldehyds⁸⁾ in der Pyridin-Acetanhydrid-Mischung löst und dann erst Chinolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim zugibt. Dieser in α -Stellung der Methinkette CN-substituierte Cyaninfarbstoff ist wesentlich stabiler.

Die Lösungsfarbe der dargestellten Farbstoffbasen (Tafel 1) vertieft sich in der Reihenfolge der Heterokerne: Benzthiazol, 5,6-Dimethyl-benzthiazol, 5-Methoxy-6-methyl-benzthiazol, β -Naphthothiazol (Farbstoffe I–IV, VII–X, XIII–XVI; Kurve 1, 2, 3 in Tafel 2). Die Einführung der stärker basischen Chinolin-(2)- und Chinolin-(4)-Ringe (Farbstoffe V und VI, XI und XII, XVII und XVIII; Kurve 1, 2, 3 in Tafel 2) bewirkt gegenüber dem Benzthiazolringssystem eine Farbaufhellung, wie es z. B. vom stark basischen Benzimidazolokern in anderen Cyaninfarbstoffen bekannt ist⁹⁾.

Die Quaternierung der Farbstoffbasen mit Hilfe von Äthyljodid, *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester, Diäthylsulfat oder Triäthylxoniumfluoroborat verschiebt das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen, wie die Kurve 1 A

⁸⁾ K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press Inc., Publishers, New York, 1952, Vol. II, S. 1158.

⁹⁾ L. G. S. Brooker, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 14, 275 [1942]; L. G. S. Brooker u. Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1875, 1889 [1945]; **73**, 1087, 5333 [1951]; A. van Dormael u. J. Nys, *Sensibilisateurs photographiques de la classe des carbocyanines α -substituées*; Communication au XXI^e Congrès de Chimie industrielle (Bruxelles 1948, *Chim. et Ind.*).

für die quaternierten Farbstoffbasen I–VI zeigt¹⁰⁾. Der Effekt der Aufhellung beim Ersatz des Benzthiazolkerns durch den Chinolinring bleibt bei den quarternen Salzen jedoch aus. Die Lösungsfarbe vertieft sich mit ansteigender Basizität der Kerne in der Reihe: Benzthiazol, Chinolin-(2), Chinolin-(4) und steht somit wieder in Übereinstimmung mit den von den Carbocyaninen her bekannten Gesetzmäßigkeiten⁹⁾, wie die in Kurve 1 B angegebene Lage der Absorptionsmaxima für die den quarternierten Farbstoffbasen I–VI (Kurve 1 A) entsprechenden, aber in der Methinkette nicht CN-substituierten unsymmetrischen Trimethincyanine¹¹⁾ zeigt.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums durch Quaternierung tritt bei den einen Chinolinkern enthaltenden Farbstoffbasen schon in der Kälte ein. Die alkoholischen Lösungen schlagen bei Zugabe von geringen Mengen verd. Salzsäure von Orange nach Blau um, wobei die Verschiebung des Maximums etwa 100 m μ beträgt. Alkali, z. B. verd. Natronlauge, macht den Farbumschlag wieder rückgängig¹²⁾. Die Reaktion kann auch als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier durchgeführt werden; ihr kommt möglicherweise analytische Bedeutung zu.

Tafel 1. Dargestellte Farbstoffe

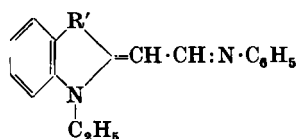
I–VI		R ₁ :	
VII–XII		R ₃ :	
XIII–XVIII		R ₅ :	
		R ₆ :	

¹⁰⁾ Über eine andere Herstellungsweise der quartären Farbstoffsalze vergl. F. P. Doyle u. J. D. Kendall, Amer. Pat. 2 542 401 [1951]; C. A. 1951, 10 109; O. Riester, *Mitteil. a. d. Forsch. lab. der Agfa Leverkusen-München*, Bd. I, S. 51 [1955].

¹¹⁾ Vergl. B. Beilenson, N. I. Fisher u. F. M. Hamer, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A 163, 138 [1937].

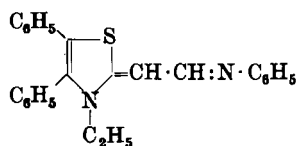
¹²⁾ Vergl. G. Schwarz, Amer. Pat. 2 169 434; C. 1937 I, 3270; A. van Dormael u. J. Nys, *Bull. Soc. chim. belges* 57, 547 [1948].

Zur Darstellung verwendete Aldehyd-anile



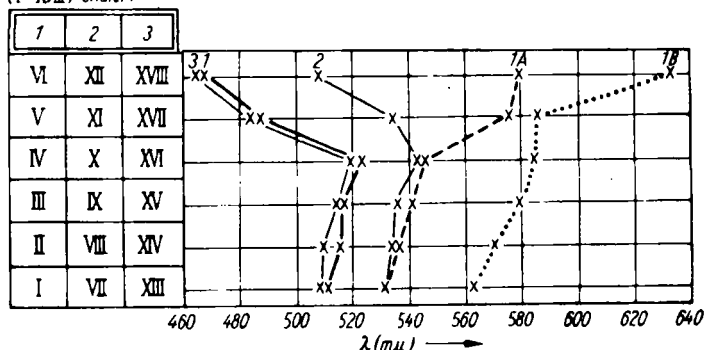
XIX: R' = Se

XXI: R' = S

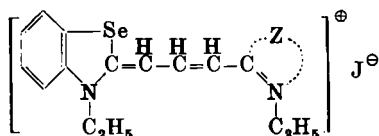


XX

Tafel 2. Einfluß der Heterokerne auf die Lage des Absorptionsmaximums

 Formeln der Farbstoffe
(I - XVIII) s. Tafel 1


Gegenüberstellung des Einflusses der zum Aufbau des Farbstoffmoleküls verwendeten Heterokerne auf die Lage der Absorptionsmaxima bei den in α -Stellung der Methinkette CN-substituierten Trimethincyaninfarbstoffbasen der in Tafel 1 angegebenen Formeln (Kurven 1, 2, 3), ihren Quartärverbindungen (Kurve 1A) und den der Kurve 1A entsprechenden, aber in der Methinkette nicht substituierten Trimethincyaninen (Kurve 1B) des Typs:



Z = Atomgruppierung, die zur Vervollständigung der Heteroringssysteme R₁ bis R₆ (Tafel 1) erforderlich ist.

Beschreibung der Versuche

Die Farbstoffe zeigten mit den auf Weg (B) aus den entsprechenden heterocyclisch substituierten Acetonitrilen erhaltenen Farbstoffen keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Absorptionsspektren der auf beiden Wegen hergestellten Farbstoffe stimmten überein. Sie wurden in methanolischer Lösung mit einem Zeiß-Opton-Spektralphotometer mit Monochromator M 4 gemessen.

I: 2,95 g Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim wurden mit 4,10 g 3-Äthyl-2-[2-phenylimino-äthyliden]-2,3-dihydro-benzselenazol (XIX) in 50 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 20 ccm Pyridin 5 Min. gekocht. Nach dem Erkalten der rotbraunen Reaktionslösung wurde der Farbstoff durch Wasser abgeschieden. Er bildet aus Methanol rote Kristalle mit grünem Metallglanz. Ausb. 2,35 g (45% d.Th.), Schmp. 203–207°. Abs.-Max. 511 m μ ; Nebenmax. bei 493 m μ . Lösungsfarbe in Methanol: orange.

Beim Quaternieren mit der zweifach molaren Menge *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester (6 Stdn. bei 135°) verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach 531 μ . Lösungsfarbe in Methanol: orangerot.

$C_{20}H_{15}N_3SSe$ (408.4) Ber. N 10.29 Gef. N 10.24

II: 660 mg 5.6-Dimethyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 820 mg XIX wurden in 12 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 8 ccm Pyridin 10 Min. auf 125° erhitzt. Die Aufarbeitung wie bei I lieferte 610 mg (56% d.Th.) rote Kristalle vom Schmp. 234–236°. Abs.-Max. 514 μ ; Nebenmax. bei 495 μ . Lösungsfarbe in Methanol: orange.

Die mit *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester quaternierte Farbstoffbase zeigt Abs.-Max. 536 μ . Lösungsfarbe in Methanol: rot.

$C_{22}H_{19}N_3SSe$ (436.4) Ber. N 9.85 Gef. N 9.63

III: 700 mg 5-Methoxy-6-methyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 800 mg XIX wurden in einer Mischung von 10 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin 15 Min. gekocht. Das nach dem Erkalten durch Wasser abgeschiedene Farbstoffrohprodukt wurde getrocknet, in Aceton gelöst und durch chromatographische Adsorption an einer Al_2O_3 -Säule gereinigt. Aus Methanol rote Kristalle. Ausb. 230 mg (22% d.Th.). Schmp. 288–290°. Abs.-Max. 517 μ ; Nebenmax. bei 497 μ . Lösungsfarbe in Methanol: rotorange.

Mit *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester quaterniert: Abs.-Max. 541 μ . Lösungsfarbe in Methanol: purpur.

$C_{22}H_{19}ON_3SSe$ (452.4) Ber. N 9.28 Gef. N 9.15

IV: Aus 715 mg β -Naphthothiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim, 820 mg XIX, 10 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin wurden, wie bei I beschrieben, 675 mg (59% d.Th.) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 207–209° erhalten. Abs.-Max. 523 μ ; Nebenmax. bei 498 μ . Lösungsfarbe in Methanol: rotorange.

Beim Quaternieren mit der dreifach molaren Menge Diäthylsulfat (5 Stdn. bei 120°) verschiebt sich das Abs.-Max. nach 544 μ . Lösungsfarbe in Methanol: purpur.

$C_{24}H_{17}N_3SSe$ (458.4) Ber. N 9.17 Gef. N 9.20

V: 410 mg XIX, in einer Mischung aus 6 ccm Acetanhydrid und 15 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 290 mg Chinolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim versetzt und etwa 20 Min. rückfließend gekocht. Der aus der erkalteten intensiv rotorangen Reaktionslösung durch Wasser abgeschiedene Farbstoff kam aus Methanol in grün glänzenden Nadeln vom Schmp. 190–192°, die sich in Methanol mit oranger Farbe lösen und ein Abs.-Max. bei 488 μ zeigen. Ausb. 305 mg (40% d.Th.).

$C_{23}H_{17}N_3Se$ (402.3) Ber. N 10.45 Gef. N 10.48

Bei Zusatz der doppelt molaren Menge Diäthylsulfat zur alkohol. Lösung der Farbstoffbase schlägt die Farbe schon in der Kälte nach Rotviolett um. Das quaternierte Produkt bildet grüne metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 283–285°. Abs.-Max. 575 μ .

VI: 290 mg Chinolyl-(4)-brenztraubensäure-oxim und 410 mg XIX wurden vermischt und in 20 ccm Pyridin unter Zusatz von 5 ccm Acetanhydrid etwa 20 Min. gekocht. In die erkaltete rotbraune Reaktionslösung wurde so lang Wasser eingerührt, bis sich die erste Farbstoffabscheidung zeigte. Nach etwa 5 Stdn. wurde abgesaugt und der Rohfarbstoff aus Methanol umkristallisiert. Rote Kristalle, die sich in Alkohol mit gelber Farbe und einem Abs.-Max. bei 468 μ lösen. Ausb. 160 mg (32% d.Th.). Schmp. 196–198°.

$C_{23}H_{17}N_3Se$ (402.3) Ber. N 10.45 Gef. N 10.47

Die mit Diäthylsulfat quaternierte Farbstoffbase bildet rote Kristalle mit grünem Oberflächenlanz, die bei 300° unter Zersetzung schmelzen und sich in Methanol mit blauvioletter Farbe und einem Abs.-Max. bei 580 μ lösen.

VII: Aus 480 mg 3-Äthyl-2-[2-phenylimino-äthyliden]-4,5-diphenyl-2,3-dihydro-thiazol (XX), 295 mg Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim, 10 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin wurden, wie bei I beschrieben, metallisch glänzende grüne Kristalle vom Schmp. 260–263° erhalten. Ausb. 55% d.Th., Abs.-Max. 531 μ .

$C_{22}H_{21}N_3S_2$ (463.6) Ber. N 9.06 Gef. N 9.21

VIII: Aus 480 mg XX und 330 mg 5.6-Dimethyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim, 10 ccm Acetanhydrid und 6 ccm Pyridin erhielt man ebenso 185 mg (30% d.Th.) rote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 277–280°. Abs.-Max. 535 μ . $C_{30}H_{25}S_2N_3$ (491.7) Ber. N 8.55 Gef. N 8.76

IX: Ebenso wurden aus 350 mg 5-Methoxy-6-methyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 480 mg XX rote Kristalle in 28-proz. Ausbeute erhalten. In Alkohol mit rotvioletter Farbe löslich; Abs.-Max. 536 μ .

X: 360 mg β -Naphthothiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 480 mg XX lieferten wie vorstehend rote Kristalle (Ausb. 38% d.Th.); Schmp. 237–239°. Abs.-Max. 544 μ . $C_{32}H_{23}N_3S_2$ (513.7) Ber. N 8.18 Gef. N 8.26

XI: 290 mg Chinolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim wurden in eine Lösung von 480 mg XX in 20 ccm 2.4-Lutidin und 3 ccm Acetanhydrid eingerührt und etwa 15 Min. rückfließend gekocht. Bei Zusatz von etwa 150 ccm Wasser zur abgekühlten Reaktionslösung schied sich der Farbstoff allmählich im Eisschrank in einer Ausbeute von etwa 40% d. Th. ab. Er bildete aus Methanol rote Kristalle vom Schmp. 202–205°. Abs.-Max. 533 μ .

XII: Ein Gemisch von 285 mg Chinolyl-(4)-brenztraubensäure-oxim und 475 mg XX wurde in 20 ccm 2.4-Lutidin gelöst und nach Zusatz von 5 ccm Acetanhydrid etwa 15 Min. rückfließend gekocht. Aus der tieforangenen Lösung schied sich bei Zusatz von Wasser die Farbstoffbase ab. Sie wurde in Aceton gelöst und kristallisierte nach dem Durchlaufen einer Al_2O_3 -Säule in roten Kristallen mit gelbgrünem Metallglanz. Ausb. 170 mg (30% d.Th.), Schmp. 212–214°. Abs.-Max. 508 μ .

$C_{30}H_{23}N_3S$ (457.6) Ber. N 9.19 Gef. N 9.29

XIII: 4.72 g Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 5.60 g 3-Äthyl-2-[2-phenylimino-äthyliden]-2.3-dihydro-benzthiazol (XXI) wurden in 100 ccm Acetanhydrid 6 Min. gekocht. Der Farbstoff wurde nach dem Erkalten der Reaktionslösung durch Wasser ausgefällt. Aus Methanol rote Kristalle mit grünem Metallglanz. Ausb. 4.10 g (57% d.Th.). Abs.-Max. 509 μ . Schmp. 209–211°.

$C_{20}H_{15}N_3S_2$ (361.5) Ber. N 11.63 Gef. N 11.65

XIV: Aus 0.0025 Mol (660 mg) 5.6-Dimethyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 0.0025 Mol (473 mg) XXI wurden, wie vorstehend beschrieben, dunkelrote Kristalle mit violetterm Glanz erhalten. Ausb. 35% d.Th.; Schmp. 232–234°. Abs.-Max. 510 μ ; Nebenmax. bei 493 μ .

$C_{22}H_{19}N_3S_2$ (389.5) Ber. N 10.79 Gef. N 10.73

XV: 700 mg 5-Methoxy-6-methyl-benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 800 mg XXI wurden mit 15 ccm Acetanhydrid und 15 ccm Pyridin 10 Min. gekocht und, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Blauviolette glänzende Kristalle. Ausb. 275 mg (27% d.Th.); Schmp. 253–255°. Abs.-Max. 515 μ ; Nebenmax. bei 495 μ .

XVI: In gleicher Art wurde aus 360 mg β -Naphthothiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim und 350 mg XXI die Farbstoffbase in einer Ausb. von 53% d.Th. erhalten. Rote Kristalle. Schmp. 187–189°. Abs.-Max. 520 μ ; Nebenmax. bei 496 μ .

$C_{24}H_{17}N_3S_2$ (411.5) Ber. N 10.21 Gef. N 10.39

XVII: 350 mg XXI wurden in einer Mischung von 17 ccm 2.4-Lutidin und 5 ccm Acetanhydrid gelöst, 290 mg Chinolyl-(2)-brenztraubensäure-oxim zugegeben und etwa 15 Min. gekocht. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, in Aceton gelöst und chromatographisch an Aluminiumoxyd von Nebenprodukten befreit. Grüne glänzende Kristalle vom Schmp. 174 bis 176°. Abs.-Max. 484 μ .

XVIII: 285 mg Chinolyl-(4)-brenztraubensäure-oxim und 350 mg XXI wurden mit 15 ccm 2.4-Lutidin und 6 ccm Acetanhydrid etwa 10 Min. gelinde gekocht. Nach etwa 5-Stdn. wurde der Farbstoff durch Eingießen der kalten Reaktionslösung in Wasser abgeschieden. Aus Methanol rote Kristalle mit grünem Metallglanz. Schmp. 188–191°. Abs.-Max. 467 μ .