

KARLFRIED DICKORÉ und FRITZ KRÖHNKE

Neuartige Cyanine, I

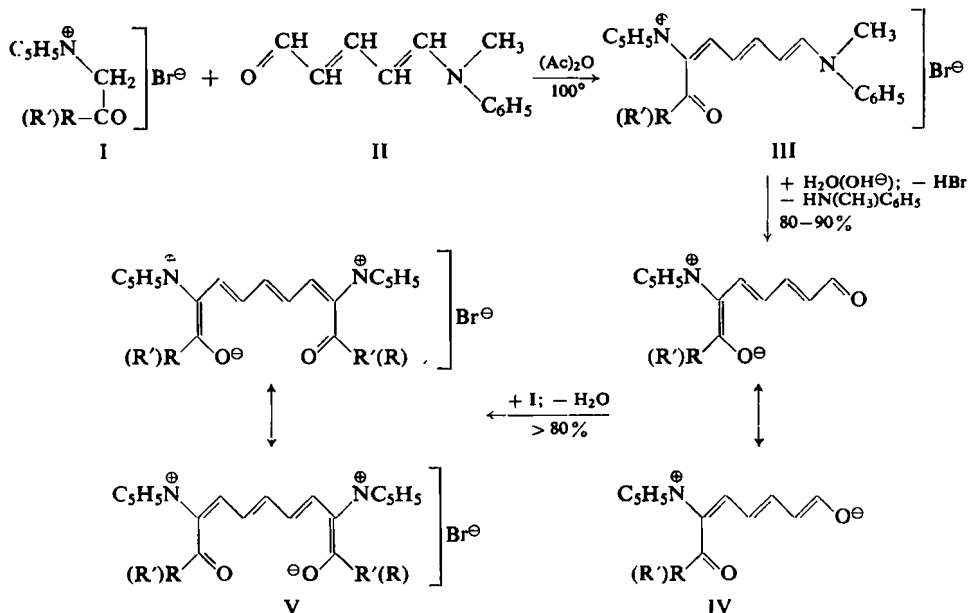
Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 30. Dezember 1959)

Man kann reaktive Methylengruppen, die an einem heterocyclischen Onium-Atom sitzen, zur Cyaninbildung heranziehen. Diese Möglichkeit wird zur Synthese von symm. und unsymm. Betain-cyaninen genutzt, die einen grundsätzlich neuen Cyanintyp darstellen.

Die Erkenntnis, daß die *N*-Methylgruppe in Salzen von der Art des *N*-Methylpyridiniumbromids reaktiv ist¹⁾, hat zahlreiche experimentelle Folgerungen nach sich gezogen. Zwar ist die Reaktivität eher geringer als die der Methylgruppe im α - oder γ -Picolin, erst recht als die der quartären Salze daraus²⁾; man kann sie aber wesentlich verstärken, indem man ein H-Atom durch einen aktivierenden Rest ersetzt, wozu sich etwa der Phenyl-, besser noch der Benzoylrest eignet¹⁾.

Da die Darstellung wichtiger bisher bekannter Typen von *Cyaninen* auf der Reaktivität von Methylgruppen nach Art der in α -(γ)-Picolinium-, Chinaldinium- usw.-Salzen vorliegenden beruht, war es naheliegend, Cyanine aufzubauen, bei deren Bildung die entsprechende Fähigkeit der *N*-Methyl- oder *N*-Methylengruppe genutzt wird. Es ist uns gelungen, diesen Gedanken experimentell zu verwirklichen.



¹⁾ Zusammenfassung: F. KRÖHNKE, *Angew. Chem.* **65**, 605 [1953].

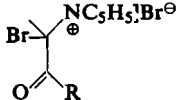
²⁾ Vgl. F. KRÖHNKE und H. LEISTER, *Chem. Ber.* **90**, 2797 [1957].

Während Versuche mit Glutacondialdehyd-enolat erfolglos verliefen, reagierte 1-Methylanilino-pentadienal-(5) („Zincke-Aldehyd“, II) in Acetanhydrid glatt mit Acalkyl-pyridiniumsalzen (I). Die so in unterschiedlicher Ausbeute erhältlichen roten *Vinyl-pyridiniumsalze* (III), die also noch den Acalkylrest enthalten, kann man mit verd. Natronlauge fast quantitativ zu *Aldehyd-betainen* (IV) spalten.

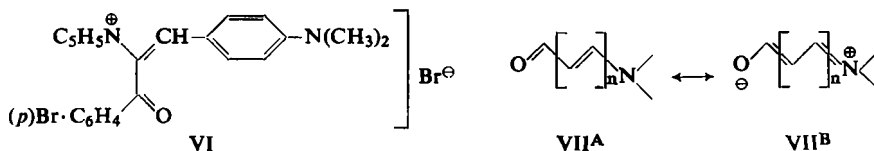
Die Aldehyd-betaine IV, braune, sehr reaktionsfähige Verbindungen, lassen sich nun in Acetanhydrid, dem man zweckmäßig etwas Pyridin zusetzt, mit einem zweiten Mol. Acalkyl-pyridiniumsalz (I) zu den Cyaninen V umsetzen. Wählt man statt I ein anderes Pyridiniumsalz mit reaktivem N_{Py} -Methylen, so erhält man blauviolette, mit R und R' *unsymm.* substituierte Cyanine; der Versuchsteil beschreibt solche mit R' = (*p*)Br·C₆H₄-, -CH₃, β-Naphthacyl-, α-Thienyl- sowie Biphenyl-(4). Derartige *unsymm.* Cyanine zeigen geringere Kristallisationsneigung als die symmetrischen, auch scheinen sie leichter zersetzlich zu sein. Soweit die Cyaninfarbstoffe des Typs V bisher optisch untersucht wurden, haben sie eine starke Absorptionsbande bei etwa 585 mμ; sie unterscheiden sich voneinander lediglich im kurzwelligen Teil des Spektrums unterhalb von 400 mμ. Andere aktive Methylverbindungen, wie Malonsäure oder Malonitril, reagieren mit den Betainen IV zu Hemicyaninen, worauf wir später zurückkommen werden.

Wie Formel V vorhersehen läßt, erhält man das gleiche *unsymm.* Cyanin, wenn man von I (mit R' statt R) ausgeht und später IV (mit R' statt R) mit I (R statt R') kondensiert: Kristallform, Zers.-P. und UV-Absorption der Reaktionsprodukte sind identisch. Dieser Befund stützt zugleich die angenommene Konstitution V.

Die positiven Ladungen der Pyridiniumkerne in V verleihen dem Molekül den Charakter von Betain-Salzen. In saurer Lösung lagern sie reversibel ein Proton an das Enolat-Anion an; die Folge ist ein stark hypsochromer Effekt (Blauviolett → Gelb). Freies Brom bewirkt in Lösungen der Cyanine (V) den gleichen Farbumschlag

nach Gelb, wobei die Enolbetain-Gruppierung in  übergehen mag; milde Reduktionsmittel regenerieren die blauviolette Farbe.

Wir haben uns früher mit den Umsetzungen von vor allem aromatischen Aldehyden mit Pyridiniumsalzen des Typus I befaßt, die in alkalisch-alkoholischer Lösung zu „Pyridinium-äthanolen“ bzw. unter „Perkin-Bedingungen“ zu Vinyl-pyridiniumsalzen führen¹⁾. Demgegenüber verläuft die Reaktion von I mit dem „Zincke-Aldehyd“ (II) in Acetanhydrid bei 100° weitaus schneller und ohne Abspaltung des Acalkylrestes. Für den hier anzunehmenden, offenbar andersartigen Mechanismus ist es von Bedeutung, daß sich, wie wir fanden, auch *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit I (R = (*p*)Br·C₆H₄-) unter den gleichen Versuchsbedingungen (in Acetanhydrid bei 100°) fast quantitativ, und zwar zu VI, einem gelbroten Salz, umsetzt:



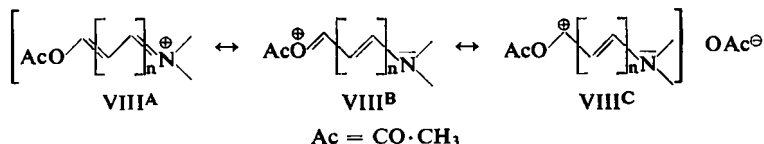
Gerade dieser Aldehyd aber trat unter den Bedingungen, die zu Pyridinium-äthanolon geführt haben (alkohol. Natronlauge), nicht in Reaktion.

Wir postulieren daher für Reaktionen der Art I \rightarrow III sowie I \rightarrow VI einen anderen Mechanismus. Es handelt sich bei den Aldehyden, die bei 100° in Acetanhydrid in so guten Ausbeuten mit den Pyridiniumsalzen I reagieren, um vinyloge bzw. phenyloge Formamide, in denen also auf Grund der Mesomerie VII^A \leftrightarrow VII^B die bipolare Grenzstruktur das Verhalten bestimmt.

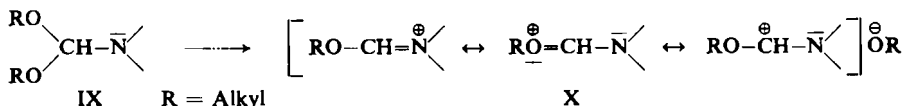
Der erste Reaktionsschritt in Acetanhydrid dürfte die Acetylierung des vinylogen Formamids sein (\rightarrow VIII). Vielleicht ist die Grünfärbung, die man beim Auflösen von Zincke-Aldehyd in Acetanhydrid beobachtet, dadurch bedingt.

Das acetylierte Formamid {VIII^A \leftrightarrow VIII^B \leftrightarrow VIII^C}, das eine positive Ladung trägt, kann das Carbanion aus I am ursprünglichen Carbonyl-C-Atom als elektrophile Zentrum aufnehmen.

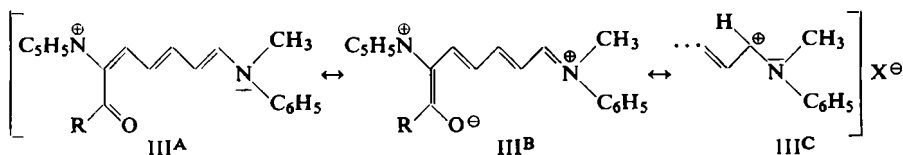
Es gelingen daher Aldehyd-Reaktionen, die bei nicht acetylierten Formamiden versagen, sogar besser, als es bei normalen Aldehyden der Fall ist.



Mit ähnlichen Verhältnissen hat kürzlich H. MEERWEIN³⁾ bekannt gemacht. Er zeigte, daß die durch Alkylierung von Formamiden mit Trialkyloxoniumborfluorid und anschließende Behandlung mit Alkylat darstellbaren Formamid-dialkylacetale gemäß IX \rightarrow X ionisiert sind und wie Aldehyde reagieren.



Die glatte Spaltung der Vinyl-pyridiniumsalze III durch verd. Alkali zu den Aldehydbetainen IV wird durch die Mesomerie



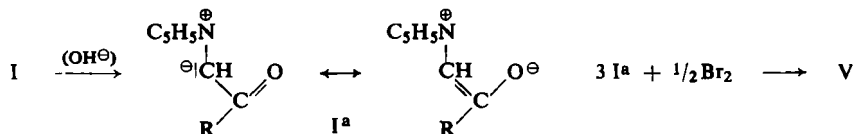
verständlich, wobei die Abspaltung von Methylanilin zu IV über die zu III^C gehörende Pseudobase erfolgen mag.

Bei den besprochenen Vorgängen handelt es sich um eine Art VILSMEIER-Reaktion, wie sie von CHR. JUTZ⁴⁾ unter „VILSMEIER-Bedingungen“ an anderen Substraten erfolgreich durchgeführt worden ist.

³⁾ H. MEERWEIN, Vortrag vor dem Ortsverband Marburg der GDCh am 6. 2. 1959; vgl. Angew. Chem. 71, 530 [1959].

⁴⁾ CH. JUTZ, Chem. Ber. 91, 850 [1958]; Angew. Chem. 70, 270 [1958].

Die hier beschriebenen neuartigen Cyanine sind uns zuerst bei der Einwirkung von etwa 0.3 g-Atomen Jod oder Brom auf ein Mol Enolbetain I^a, gewonnen aus Salzen des Typus I, in Pyridin oder Benzol begegnet. Man erhält grüne, mit mehr Halogen rote Lösungen. Aus ersteren ließ sich in einer Ausbeute von knapp 2% d. Th.⁵⁾ ein tiefblauer Farbstoff gewinnen, dessen Analyse dann die der Formel V entsprechende Konstitution und damit die oben beschriebene Darstellungsweise nahelegte.



Hauptprodukt der Einwirkung von mehr Halogen auf das Pyridinium-enolbetain ist ein leuchtend rotes, noch nicht näher untersuchtes Produkt. Der Mechanismus dieses Weges zu den Cyaninen (V) konnte noch nicht geklärt werden. Sicher ist nur, daß in einem Teil des Materials eine Aufspaltung des Pyridinringes erfolgt sein muß, wie sie in Phenacyl-pyridiniumsalzen durch Bromwasser bei 80–90°, nachgewiesen durch die Bildung flüchtiger Amine, früher von uns beschrieben wurde⁶⁾. Die einzige, sonst bekannte Aufspaltung von Pyridiniumsalzen ohne Anwendung basischer Substanzen scheint die von P. PFEIFFER und E. ENDERS⁷⁾ aufgefundene Reaktion von Säurechloriden mit Pyridin und geeigneten Akzeptoren, wie Cumaranon-(2), zu sein. Sie führt zu Polymethinfarbstoffen, die außer der Pentamethin-Kette des aufgespaltenen Pyridins noch den Pyridinstickstoff und den Säurerest enthalten. Ähnliche Farbstoffe lassen sich auch aus dem Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] mit reaktiven Methylenverbindungen gewinnen⁷⁾.

Über die optischen, insbesondere (de-)sensibilisierenden Eigenschaften der neuen Cyanine werden wir später berichten.

Den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, danken wir herzlich für mannigfache Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Umsetzungen von I mit „Zincke-Aldehyd“

1-Methylanilino-6-pyridinio-7-[p-brom-phenyl]-heptatrien-(1.3.5)-on-(7)-bromid (III, R = (p)Br · C₆H₄-): Man erwärmt auf dem Wasserbad 357 mg (0.001 Mol) *N-[p-Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid (I, R = (p)Br · C₆H₄-)* in 30 ccm Acetanhydrid bis zur Lösung und gibt dann 206 mg (0.001 Mol + 10% Überschuß) *1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)* („Zincke-Aldehyd“) zu. Die ursprünglich gelbe Lösung wird sofort rotbraun; sie wird noch 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und sieht dann rein rot aus. („Zincke-Aldehyd“ allein färbt sich in Acetanhydrid grün.) Man fällt das Reaktionsprodukt mit ca. 250 ccm Äther aus, dekantiert die überstehende Lösung und spült das an der Gefäßwand klebrig ausgeschiedene Produkt mehrmals mit Äther, nimmt es mit wenig heißem Chloroform auf, behandelt mit Tierkohle und läßt langsam das Lösungsmittel verdunsten. Es kristallisieren rote, rautenförmige Blättchen, die noch 1/3 Mol. HBr enthalten; Ausbeute 526 mg (96% d. Th.). Aus 20 Tln. Chloroform umkristallisiert (rasches Abkühlen vermeiden!), schmilzt das Produkt bei 172–173°. —

⁵⁾ Bei Verwendung des Enolbetains aus β -Naphthacyl-pyridiniumbromid war die Maximalausbeute 12.5% d. Th.; s. Versuchsteil.

⁶⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1386 [1933].

⁷⁾ P. PFEIFFER und E. ENDERS, Chem. Ber. **84**, 313 [1951].

Größere Ansätze führt man zweckmäßig in relativ weniger Acetanhydrid unter Rühren durch, bis alles Ausgangsmaterial gelöst ist; die Ausbeuten sind aber geringer. Zur Analyse wurde bei 100° i. Vak. getrocknet. Verlust bei 100° im Hochvak. 4.5%, Wiederaufnahme 4.5%; ber. für 1½ H₂O 4.6%.

C₂₅H₂₂BrN₂O]Br · 1/3 HBr (553.3) Ber. C 54.27 H 4.07 Br 33.69 N 5.06
Gef. C 54.58 H 4.06 Br 33.55 N 5.22

1-Methylanilino-6-pyridinio-7-biphenyl-(4)-heptatrien-(1.3.5)-on-(7)-bromid (III, R = -C₆H₄·C₆H₅(p)) wird analog gewonnen.

Aus 372 mg (0.001 Mol) *N*-[*p*-Phenyl-phenacyl]-pyridiniumbromid-hydrat erhält man zunächst ein schwer kristallisierendes Gemisch, das noch „symm. Cyanin“ enthält. Es wird wie folgt getrennt: Der durch Äther gefällte Farbsirup wird mit 75 ccm Aceton ausgekocht, wobei das blaue Cyanin V, R = R' = Biphenyl-(4), (30 mg) zum größten Teil ungelöst bleibt. Der Rest wird aus der Acetonlösung durch Schütteln mit Tierkohle entfernt. Die nun rein rote Lösung wird eingedampft, der Rückstand in wenig absol. Äthanol aufgenommen und mit absol. Äther vorsichtig bis zur Trübung versetzt. Man erhält, teils durch Aufarbeiten der Mutterlösungen, 410 mg rote, dünne Nadeln (78% d. Th.) vom Schmp. 171–175° (nach Trocknen i. Vak. über P₂O₅). An der Luft nimmt das Produkt 2¼ Moll. Wasser auf und schmilzt dann bei 158–163°.

C₃₁H₂₇N₂O]Br (523.5) Ber. N 5.35 Br 15.30 Gef. N 5.19 Br 15.10

2. Umsetzung von I mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-2-pyridinio-3-[*p*-brom-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-bromid (VI): Eine Mischung von 164 mg (0.0011 Mol) *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 356 mg (0.001 Mol) *N*-[*p*-Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid wird während 15 Min. bei 130° in 3 ccm Acetanhydrid turbiniert und die klare, gelbe Lösung vorsichtig mit Äther versetzt, bis Kristallisation einsetzt. Zur Vervollständigung der Abscheidung sind etwa 30 ccm erforderlich. Ausb. 441 mg (90% d. Th.) gelborangefarbene Stäbchen, die sich nach dem Umkristallisieren aus 25 Tln. Äthanol + 5 Tln. Äther bei 267–268° unter starkem Schäumen zersetzen.

C₂₂H₂₀BrN₂O]Br (488.2) Ber. C 54.12 H 4.13 N 5.74 Gef. C 54.32 H 4.13 N 5.58

3. Aldehyd-betaine aus III

6-Pyridinio-7-[*p*-brom-phenyl]-heptatrien-(2.4.6)-al-(1)-hydroxyat-(7) (IV, R = (*p*)Br·C₆H₄): 553 mg (0.001 Mol) der 1/3 Mol. HBr enthaltenden Verbindung III (R = (*p*)Br·C₆H₄) löst man in 2.5 ccm Methanol und gießt die tiefrote Lösung in 50 ccm auf 0° gekühlte 1-proz. Natronlauge. Die Farbe schlägt nach Gelborange um, und bald kristallisieren hauchdünne, lange, orangegelbe Nadeln, die nach dem Absaugen dunkelbraun aussehen. Man kann sie aus viel Wasser umkristallisieren, wodurch aber der Schmp. von 183° unverändert bleibt. Ausb. 315 mg (85% d. Th.) über P₂O₅ i. Vak. getrocknetes Produkt. Verlust 4.8%, Wiederaufnahme 4.8%; ber. für 1 H₂O 4.8%.

C₁₈H₁₄BrNO₂ (356.2) Ber. C 60.69 H 3.96 N 3.93 Gef. C 60.24 H 4.00 N 4.12

6-Pyridinio-7-biphenyl-(4)-heptatrien-(2.4.6)-al-(1)-hydroxyat-(7) (IV, R = -C₆H₄·C₆H₅(p)) wird analog erhalten. Aus 524 mg (0.001 Mol) III (R = -C₆H₄·C₆H₅(p)) bekommt man 348 mg des i. Vak. getrockneten Betains (98% d. Th.). Zur Analyse wird aus 100 Tln. Chloroform + 80 Tln. Petroläther umkristallisiert; man erhält braune, dünne, gekrümmte Nadeln vom Schmp. 180–181° (Zers.). Verlust 2.1%, Wiederaufnahme 2.1%; ber. für 1 H₂O 2.0%. Analysiert wurde das Hydrat.

C₂₄H₁₉NO₂·H₂O (371.4) Ber. C 77.61 H 5.69 N 3.77 Gef. C 77.60 H 5.45 N 3.80

Die beiden zuletzt aufgeführten Aldehyd-betaine geben in Acetanhydrid/Pyridin außer mit Aalkyl-pyridiniumsalzen auch mit anderen CH-aktiven Substanzen wie *Malonsäure*, *Malonitril*, *N-Alkyl-chinaldinium-* und *-lepidiniumsalzen* intensiv blaue bis violette Farbreaktionen.

4. Darstellung der blauen Betain-cyanine vom Typ V

a) Aus I und IV

Allgemeine Vorschrift: Millimolare Mengen der Komponenten (das Salz I jeweils gut pulverisiert) suspendiert man in 5 ccm Acetanhydrid, turbiniert die Mischung kräftig und gibt 0.5 ccm Pyridin zu. Die Mischung färbt sich fast sofort intensiv blau. (Ohne Pyridin-Zusatz geht die Reaktion wesentlich langsamer und erfordert höhere Temperaturen.) Um vollständige Umsetzung zu erreichen, erwärmt man noch unter gutem Rühren 5–10 Min. auf 80°. Durch das auskristallisierende Farbsalz bekommt die Reaktionsmischung zuweilen eine breiige Beschaffenheit. Man kühlt, saugt ab und wäscht erst mit wenig kaltem Acetanhydrid, dann mit Äther. — Aus dem Filtrat wird durch vorsichtigen Äther-Zusatz ein weiterer Teil gewonnen. So wurden dargestellt:

Aus I ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) und *IV* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$)

2.8-Dipyridinio-1.9-bis-[p-brom-phenyl]-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxyilat-(1)-bromid (V , $R = R' = (p)Br \cdot C_6H_4-$): Ausb. 592 mg (85% d. Th.). Aus 200 Tln. absol. Äthanol kristallisieren dunkelblaue Stäbchen vom Schmp. 192–193° (Zers.). Verlust 5.1%; Wiederaufnahme 5.1%; ber. für 2 H₂O 5.0%; λ_{max} in Methanol 583 m μ .

C₃₁H₂₃Br₂N₂O₂] Br (695.3) Ber. C 53.55 H 3.33 N 4.03 O 4.60

Gef. C 53.13 H 3.56 N 4.07 O 4.30

Aus I ($R = \alpha$ -Thienyl-) und *IV* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$)

2.8-Dipyridinio-1-[p-brom-phenyl]-9- α -thienyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxyilat-(1)-bromid (V , $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$, $R' = \alpha$ -Thienyl): Ausb. 554 mg (89% d. Th.). Aus 100 Tln. absol. Äthanol + 30 Tln. absol. Äther erhält man ein im getrockneten Zustand „bronzefarbenes“, feinkristallines Pulver vom Schmp. 182° (Zers.). Verlust und Wiederaufnahme 1.5%; ber. für 0.5 H₂O 1.4%. Analysiert wurde das Halbhydrat.

C₂₉H₂₂BrN₂O₂S] Br · 1/2 H₂O (631.4) Ber. Br 25.31 N 4.44 S 5.08

Gef. Br 25.69 N 4.20 S 4.83

Aus I ($R = -CH_3$) und *IV* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$)

2.8-Dipyridinio-1-[p-brom-phenyl]-9-methyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxyilat-(1)-bromid (V , $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$, $R' = -CH_3$): Ausb. 539 mg (97% d. Th.); aus 250 Tln. absol. Äthanol + 10 Tln. absol. Äther kommen zu Büscheln vereinigte blaue Nadeln vom Schmp. 187° (Zers., Aufschäumen). Verlust und Wiederaufnahme 3.5%; ber. auf 1 H₂O 3.3%. Analysiert wurde das Hydrat.

C₂₆H₂₂BrN₂O₂] Br · H₂O (572.3) Ber. C 54.56 H 4.23 Br 27.93 N 4.89

Gef. C 54.85 H 3.89 Br 28.35 N 4.70

Aus I ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) und *IV* ($R =$ Biphenyl-(4)) oder *aus I* ($R =$ Biphenyl-(4)) und *IV* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$)

2.8-Dipyridinio-1-[p-brom-phenyl]-9-biphenyl-(4)-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxyilat-(1)-bromid (V , $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$, $R' =$ Biphenyl-(4)): Ausb. in beiden Fällen ca. 90% d. Th.; aus 100 Tln. Methanol + 100 Tln. absol. Äther kristallisieren blaue, gekrümmte Nadeln

vom Schmp. 188–190° (Zers.). λ_{\max} in Methanol 584 m μ . Verlust und Wiederaufnahme 2.4%; ber. für 1 H₂O 2.5%. Analysiert wurde das Hydrat.

C₃₇H₂₈BrN₂O₂] Br · H₂O (700.5) Ber. C 63.44 H 4.30 Br 22.82 N 4.00
Gef. C 63.58 H 4.21 Br 22.79 N 4.00

Aus I (R = Biphenyl-yl-(4)) und IV (R = Biphenyl-yl-(4))

2.8-Dipyridinio-1.9-bis-[biphenyl-yl-(4)]-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxylat-(1)-bromid (V, R = R' = Biphenyl-yl-(4)): Ausb. 643 mg (94% d. Th.); aus 150 Tln. Methanol kristallisieren stahlblaue Spieße vom Schmp. 208–210° (Zers.); λ_{\max} in Methanol 585 m μ ; Verlust und Wiederaufnahme 2.5%; ber. für 1 H₂O 2.5%. Analysiert wurde das Hydrat.

C₄₃H₃₃N₂O₂] Br · H₂O (707.6) Ber. C 73.54 H 5.19 N 3.94 Br 12.05
Gef. C 72.98 H 4.98 N 3.96 Br 12.30

Aus I (R = β -Naphthyl) und IV (R = (p)Br · C₆H₄-)

2.8-Dipyridinio-1-[p-brom-phenyl]-9- β -naphthyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxylat-(1)-bromid (V, R = (p)Br · C₆H₄-, R' = β -Naphthyl): Ausb. 583 mg (88% d. Th.); aus 650 Tln. absol. Äthanol kommen messingglänzende Spieße vom Schmp. 208° (Zers.).

C₃₅H₂₆BrN₂O₂] Br (666.4) Ber. N 4.20 Gef. N 4.08

b) Durch Halogenierung des aus I erhältlichen Enolbetains I^a

V (R = R' = (p)Br · C₆H₄-): Vorversuche ergaben, daß bei 0.3 Atomen Halogen pro Mol Enolbetain der Anteil an V am größten ist, wenn man in unpolaren Lösungsmitteln und in Abwesenheit von Wasser arbeitet.

Zu einer bei Raumtemperatur bereiteten Lösung von 0.05 Mol Enolbetain I^a (R = (p)Br · C₆H₄-) in 3 l Benzol oder besser in 1.2 l Chlorbenzol gibt man unter gutem Mischen 0.015 g-Atom einer titrierten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Sofort fällt ein feinkristalliner, grüngrauer Niederschlag, der abzentrifugiert und mit Petroläther gewaschen wird. Man erhält 6.85 g in getrocknetem Zustand grauviolett aussehendes Pulver, das man in Anteilen von je etwa 2 g mit 50 ccm Wasser 3 mal auskocht. Aus den vereinigten, filtrierten, violetten Lösungen kristallisieren 212 mg goldschillernde Blättchen (das sind 1.8% d. Th. unter der Voraussetzung, daß aus 3 Moll. I^a 1 Mol. V entstehen kann). Nach dem Umkristallisieren aus 200 Tln. absol. Äthanol erhält man dunkelblaue Stäbchen vom Schmp. 192–193°. Sie sind hinsichtlich des Absorptionsspektrums im UV und im sichtbaren Gebiet identisch mit dem nach a) hergestellten Präparat.

Einfacher gewinnt man in einigen Fällen die Farbstoffe V durch Bromierung von I^a in Gegenwart von überschüss. Kaliumcarbonatlösung: Zur Lösung von 0.05 Mol I (R = (p)Br · C₆H₄-) in 1 l Wasser gibt man 400 ccm Chloroform und 50 ccm 5 n K₂CO₃, schüttelt das abgeschiedene Betain in die Chloroformphase und gibt unter kräftigem Schütteln in 2 Anteilen 0.025 g-Atom Brom, gelöst in CCl₄, hinzu. Nach 2 Min. trennt man die intensiv grünbraun gefärbten Phasen, schüttelt die wäßr. Lösung noch 2 mal mit 200 ccm Chloroform, gießt die vereinigten Chloroformlösungen durch ein Filter und läßt einige Stdn. stehen. Es kristallisieren 306 mg (2.6% d. Th.) V (R = R' = (p)Br · C₆H₄-).

2.8-Dipyridinio-1.9-di- β -naphthyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-on-(9)-hydroxylat-(1)-bromid (V, R = R' = β -Naphthyl) wird ebenso aus I (R = β -Naphthyl) gewonnen. Ausb. bei einem Ansatz mit 0.01 Mol: 2.68 mg (12.6% d. Th.). Aus etwa 2000 Tln. Äthanol kommen kurze, dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 205° (Zers.). Verlust und Wiederaufnahme 2.7%; ber. für 1 H₂O 2.7%.

C₃₉H₂₉N₂O₂] Br (637.6) Ber. Br 12.53 N 4.39 Gef. Br 12.62 N 4.13