

## GERHARD KEMPTER, HERMANN DOST und WOLFGANG SCHMIDT

Heterocyclen aus Aminoketonen, VII<sup>1)</sup>

## Kationische Cyanine aus 2.3-kondensierten Lepidinen

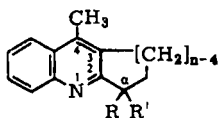
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. September 1964)

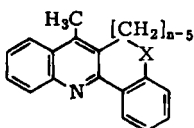
Es werden neuartige Cyanine hergestellt, in denen die Methinkette mit einem Heterocyclus durch eine Brücke von 2–4 Methylengruppen verbunden ist. Diese bewirkt, im Vergleich zu unüberbrückten, ähnlichen Farbstoffen, eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption von etwa 50 m $\mu$ . — Dazu werden leicht zugängliche Lepidine, die in 2.3-Stellung alicyclisch kondensiert sind, mit aromatischen *p*-Dialkylamino-aldehyden zu Hemicyaninen, mit Orthoameisensäureester zu symmetrischen Trimethincyaninen umgesetzt. Über Mercapto-Zwischenverbindungen des Benzthiazols bzw. der Lepidine entstehen unsymmetrische bzw. symmetrische Mono- bzw. Trimethincyanine.

In früheren Mitteilungen<sup>2–5)</sup> beschrieben wir die Darstellung zahlreicher Lepidine, die in 2.3-Stellung alicyclisch kondensiert sind.

Wir setzen in der vorliegenden Arbeit Lepidine der Typen A–K zur Darstellung kationischer Cyanine<sup>6)</sup> ein.



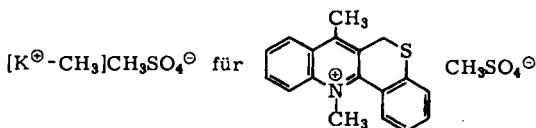
- A:  $n = 5$ ,  $R = R' = H$   
 B:  $n = 6$ ,  $R = R' = H$   
 C:  $n = 7$ ,  $R = R' = H$   
 D:  $n = 5$ ,  $R, R' = -CH-C_6H_5$



- E:  $n = 5$ ,  $X = CH_2$   
 F:  $n = 6$ ,  $X = CH_2$   
 G:  $n = 7$ ,  $X = CH_2$   
 H:  $n = 6$ ,  $X = O$   
 K:  $n = 6$ ,  $X = S$

- 1) VI. Mitteil.: G. KEMPTER und E. SCHIEWALD, *J. prakt. Chem.* (im Druck).
- 2) W. TREIBS und G. KEMPTER, *Chem. Ber.* **92**, 601 [1959].
- 3) G. KEMPTER und W. STOSS, *J. prakt. Chem.* [4] **21**, 198 [1963].
- 4) G. KEMPTER, P. ANDRATSCHKE, D. HEILMANN, H. KRAUSMANN und M. MIETASCH, *Chem. Ber.* **97**, 16 [1964].
- 5) G. KEMPTER und S. HIRSCHBERG, *Z. Chem.* **4**, 29 [1964]; und *Chem. Ber.* **98**, 419 [1965].
- 6) Übersicht und Nomenklatur: a) W. FOERST, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, III. Aufl., Bd. 14, S. 310, Urban und Schwarzenberg, München/Berlin 1963. b) K. VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Bd. 2, S. 1143, Academic Press, New York 1952. c) V. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, Kap. XXIII, XXIV, The Macmillan Company, New York 1942. d) R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV, S. 94, John Wiley and Sons, Inc., New York 1952; London, Chapman and Hall, limited. e) E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. IVb, S. 1053, Elseviers Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princetown 1959.

Für die Farbstoffsynthesen werden ausnahmslos Quartärsalze benutzt, die wir folgendermaßen abkürzen z. B.:

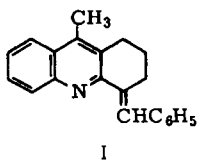


Die Lepidine A–C besitzen außer der 4-ständigen Methylgruppe, die in allen Vertretern der Typen A–K vorhanden ist und schon oft für Cyaninsynthesen<sup>6)</sup> verwendet wurde, eine reaktionsfähige 2 $\alpha$ -Methylengruppe, über die Cyanine zugänglich sein sollten, deren Methinkette durch eine Brücke aus Methylengruppen mit der 3-Stellung des Heterocyclus verbunden ist.

Deshalb ist zunächst zu prüfen, ob – in Analogie zum 2.4-Dimethyl-chinolin<sup>7)</sup> – die 2 $\alpha$ -Methylengruppe der Lepidine A–C bevorzugt reagiert.

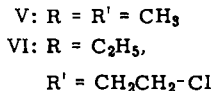
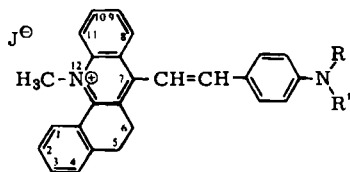
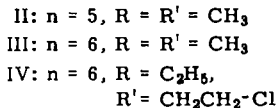
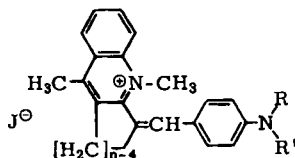
#### REAKTIONEN MIT AROMATISCHEN ALDEHYDEN

In Gegenwart von Acetanhydrid<sup>7)</sup> bzw. Zinkchlorid<sup>8)</sup> entstehen aus A bzw. B mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindungen D<sup>4)</sup> bzw. I.



D bzw. I sind identisch mit den Lepidinen, die sich aus den entsprechenden 2-Benzyliden-cycloalkanonen-(1) und *o*-Aminoacetophenon nach dem Hydrochlorid-Verfahren<sup>4)</sup> bilden. Damit ist für die 2 $\alpha$ -Stellung der Lepidine A–C die bevorzugte Reaktionsfähigkeit erwiesen, die auch aus den spektroskopischen Eigenschaften der daraus hergestellten Cyaninfarbstoffe hervorgeht.

So reagieren *p*-Dimethylamino- bzw. 4-[Äthyl-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-benzaldehyd mit den quartärisierten Lepidinen  $[A^{\oplus}-CH_3]J^{\ominus}$  und  $[B^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  bei mehrstündigem Kochen in Acetanhydrid<sup>9)</sup> in durchschnittlich 80-proz. Ausbeute zu den überbrückten Styrylfarbstoffen II–IV, mit  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  zu den normalen Styrylfarbstoffen V und VI.



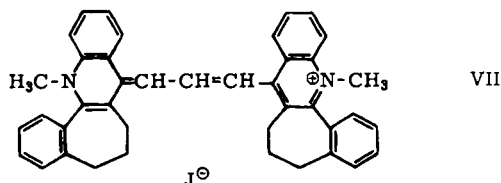
7) C. F. KASLOW und P. O. STAYNER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1716 [1945].

8) W. BORSCHKE und W. ROTTSIEPER, Liebigs Ann. Chem. 377, 101 [1910].

9) Die übliche basenkatalysierte Kondensation führt nicht zum Ziel; siehe auch V. A. PETROW, J. chem. Soc. [London] 1945, 18.

## REAKTIONEN MIT ORTHOAMEISENSÄURE-TRIÄTHYLESTER

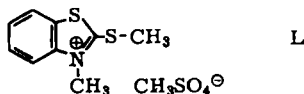
Die klassische Orthoester-Methode<sup>10)</sup> zur Darstellung symmetrischer Cyanine wird vorteilhaft in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei Anwesenheit von  $1/2$  Mol Triäthylamin pro Mol *N*-Methyl-lepidinium-methylsulfat durchgeführt. Aus Orthoameisensäure-triäthylester und  $[J^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  entsteht in 44-proz. Ausbeute das symmetrische *Trimethincyanin* VII.



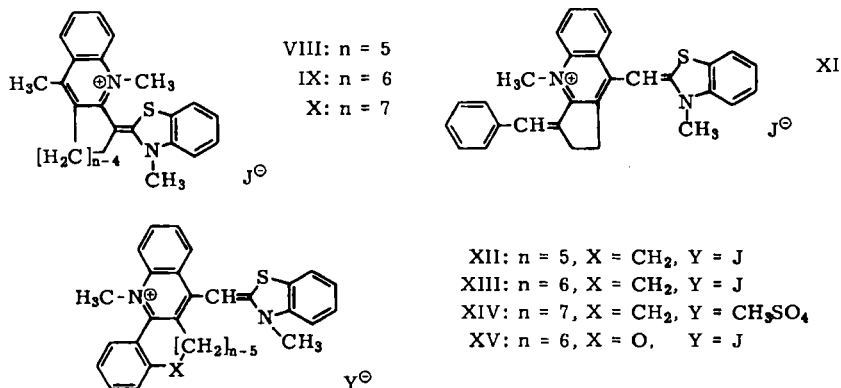
Orientierende Versuche zeigen, daß auch Lepidine der Typen A–F, H und K dieser Reaktion zugänglich sind.

## REAKTIONEN MIT MERCAPTO-VERBINDUNGEN

Zur Darstellung der unsymmetrischen *Monomethincyanine* VIII–XV aus den Quartärsalzen der kondensierten Lepidine A–H verwenden wir das leicht zugängliche und sehr reaktionsfähige 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliummethylsulfat (L)<sup>11)</sup>.



$[A^{\oplus}-CH_3]J^{\ominus}$  ergibt mit L in Methanol in Anwesenheit eines Äquivalents Natrium-methylat den Farbstoff VIII.



Zur Darstellung der Cyanine IX, XI und XII werden die Quartärsalze  $[B^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ ,  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und  $[E^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  mit L umgesetzt, da die Jodide in diesen Fällen wegen zu geringer Löslichkeit nicht verwendet

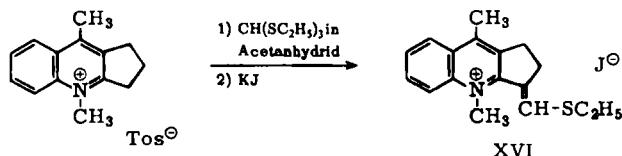
<sup>10)</sup> W. KÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3293 [1922] (in Acetanhydrid) und F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2796 (in Pyridin).

<sup>11)</sup> R. RIEMSCHEIDER und S. GEORGI, Mh. Chem. **91**, 623 [1960].

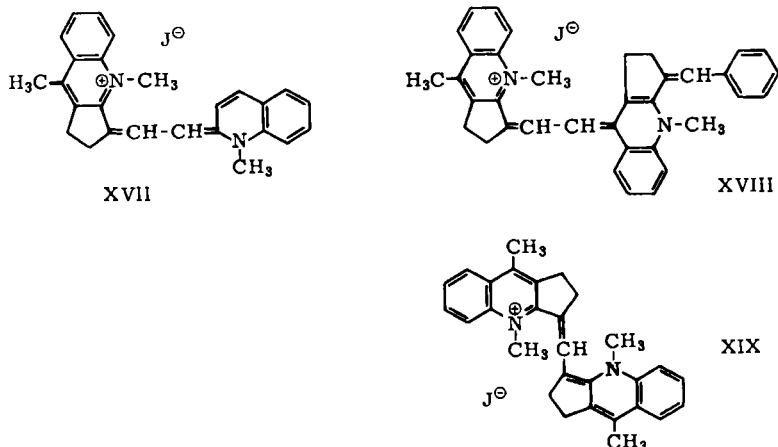
werden können; an Stelle von Methanol/Natriummethylat muß dann Pyridin eingesetzt werden. Noch günstiger verläuft die Farbstoffbildung in Dimethylformamid unter Zusatz eines Äquivalents Triäthylamin. Nach diesem Verfahren entstehen aus den Quartärsalzen  $[C^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ ,  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ ,  $[G^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und  $[H^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  die Cyanine X und XIII–XV.

Die Darstellung der Cyanine VIII–XV erfolgt wegen der geringen Stabilität von L und seiner Neigung zu Nebenreaktionen<sup>12)</sup> zweckmäßig bei möglichst niedriger Temperatur. Dies erfordert ein geeignetes Lösungsmittel für Quartärsalze, z. B. Dimethylformamid, das auf Grund seiner Polarität gleichzeitig den Reaktionsablauf<sup>13)</sup> günstig beeinflusst. Damit können auch die relativ guten Ausbeuten dieses Verfahrens erklärt werden.

Zur Darstellung der *unsymmetrischen* bzw. *symmetrischen Trimethincyanine* XVII–XIX gehen wir aus von 3-Äthylmercaptomethylen-4,9-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*b*]chinoliniumjodid (XVI), das aus  $[A^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  und Trithioorthoameisensäure-triäthylester<sup>14)</sup> in Acetanhydrid gewonnen wird<sup>15)</sup>.



XVI bildet mit *N*-Methyl-chinaldinium-methylsulfat bzw.  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  in Pyridin bei Gegenwart eines Äquivalents Triäthylamin in durchschnittlich 80-proz. Ausbeute die *unsymmetrischen Trimethincyanine* XVII und XVIII.



<sup>12)</sup> J. D. KENDALL und H. G. SUGGATE, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1503.

<sup>13)</sup> L. G. S. BROOKER, S. G. DENT, D. W. HESELTINE und E. VAN LARE, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4335 [1953].

<sup>14)</sup> B. HOLMBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1740 [1907].

<sup>15)</sup> Nach einem allgemeinen Verfahren von J. D. KENDALL und J. D. MAJER, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 687.

Das symmetrische Trimethincyanin XIX entsteht in Methanol/Triäthylamin aus XVI und  $[A^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  in 75-proz. Ausbeute.

ABSORPTIONSMAXIMA IM SICHTBAREN SPEKTRALBEREICH

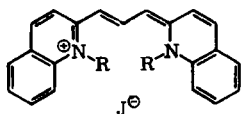
Die Absorptionsspektren methanolischer Lösungen der Farbstoffe II–XV und XVII–XIX wurden mit dem Universalspektrophotometer USP–2<sup>16)</sup> aufgenommen (Tab.).

Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ]) der Verbindungen II–XV und XVII–XIX

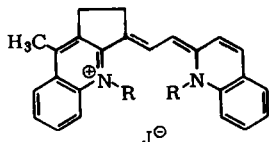
|                |                 |
|----------------|-----------------|
| II: 539        | X: 530          |
| III: 501       | XI: 575         |
| IV: 600        | XII: 553        |
| V: 535         | XIII: 568       |
| VI: 545        | XIV: 550        |
| VII: 770       | XV: 565         |
| VIII: 498, 525 | XVII: 602, 649  |
| IX: 533        | XVIII: 718, 744 |
|                | XIX: 650, 705   |

Der Vergleich der Absorptionsmaxima der Farbstoffe, die eine aus zwei bis vier Methylengruppen bestehende Brücke zwischen der  $\alpha$ -Stellung der Methinkette und der 3-Stellung des Lepidins besitzen, mit den Maxima nicht überbrückter, ähnlicher Farbstoffe zeigt für unsere überbrückten Verbindungen eine starke bathochrome Verschiebung.

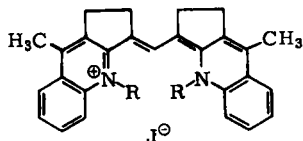
So ergibt sich z. B. bei der Gegenüberstellung des Trimethincyanins M<sup>17)</sup> mit unseren Farbstoffen XVII und XIX sowohl in den Haupt- als auch in den Nebenmaxima eine Differenz von jeweils etwa 50 m $\mu$ .



M ( $\lambda_{\max}$  565, 600 m $\mu$ )



XVII ( $\lambda_{\max}$  602, 649 m $\mu$ )



XIX ( $\lambda_{\max}$  650, 705 m $\mu$ )

<sup>16)</sup> G. GEPPERT, Exp. Techn. Physik 6, 79 [1958].

<sup>17)</sup> F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] 1923, 246.

Wir danken den Herren Dr. R. BORS DORF und Dr. M. SCHOLZ für die spektroskopischen Untersuchungen sowie den Herren R. MARTIN und Dipl.-Chem. M. MIETASCH für die Anfertigung der Mikro-Analysen.

Herrn Prof. Dr. M. MÜHLSTÄDT sind wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikro-Heiztisch „Boëtius“ bestimmt (korrigierte Werte).

1. *Allgemeine Methode zur Darstellung von Quartärsalzen der kondensierten Lepidine A—K*

a) *N-Methyl-methylsulfate*: 50 mMol des kondensierten *Lepidins* werden mit 55 mMol *Dimethylsulfat* erwärmt. Bei 70—80° beginnt die Reaktion, wobei die Temperatur auf 115 bis 120° ansteigt und die Masse erstarrt. Die blaßgelbe Kristallmasse wird in 40—50 ccm Äthanol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich die *Methylsulfate* in farblosen kleinen Kriställchen ab. Zur Förderung der Kristallisation kann vorsichtig etwas Äther zugetropft werden. Nach dem Abfiltrieren wird 2mal mit Äthanol/Äther (1 : 2) und 3mal mit Äther gewaschen. Anschließend wird noch einmal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 95%.

b) *N-Methyl-jodide*: 30 mMol des *N-Methyl-methylsulfates* in 100 ccm Wasser werden bei 80° mit 5.0 g *KJ* in 10 ccm Wasser versetzt. Das ausgefallene *Jodid* wird 3mal mit Wasser, dann mit Äthanol/Äther (1 : 2) gewaschen. Gelbe Kristalle, Ausb. 90—95%.

c) *N-Methyl-tosylate*: Äquimolare Mengen kondensiertes *Lepidin* und *p-Toluolsulfonsäure-methylester* (Schmp. 28°) werden innig vermischt und bis zur klaren Schmelze erwärmt.

Die Bildung von  $[A^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  beginnt bei 70°, und das Reaktionsgemisch erwärmt sich rasch auf 125—130°, wobei es erstarrt. Das farblose, feinkristalline Tosylat kann aus wenig Äthanol/Äther umkristallisiert werden.

Zur Darstellung von  $[D^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  wird 1 Stde. auf 155—160° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die gelbgrüne Schmelze zu einer spröden, glasartigen Masse, die leicht zerstoßen werden kann und mit Äther gewaschen wird.

$[G^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  entsteht bei 135—140° während 30—45 Min. in farblosen Kristallen.

Die drei Tosylate sind genügend rein und können für die folgenden Reaktionen ohne vorheriges Umkristallisieren verwendet werden.

2. *9-Methyl-4-benzyliden-1.2.3.4-tetrahydro-acridin (I)*: 1.5 g (8.7 mMol) *o-Amino-acetophenonhydrochlorid* werden mit 1.7 g (9.1 mMol) *2-Benzyliden-cyclohexanon-(1)* nach dem Hydrochlorid-Verfahren<sup>4)</sup> bei 75° umgesetzt. Farblose Blättchen (Äthanol), Ausb. 1.2 g (40%), Schmp. 150—150.5°.

$C_{21}H_{19}N$  (285.4) Ber. C 88.37 H 6.71 N 4.91 Gef. C 88.25 H 6.88 N 4.84

3. *Darstellung von I aus 9-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin (B) und Benzaldehyd*: 3.3 g *B* (16.7 mMol) werden mit 2.0 g (18.8 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* und 6 g frisch geschmolzenem *Zinkchlorid* 6 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man auf die zähe Schmelze 60 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  sowie 60 ccm Äther und schüttelt gut durch. Nach Abtrennen des Äthers wird die dunkelbraune, wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Aktivkohle aufgehellt und die Base durch langsames Zutropfen von Ammoniakwasser ausgefällt. Farblose Blättchen (Äthanol). Ausb. 2.45 g (53%), Schmp. 150—150.5°, Misch-Schmp. mit *I* nach dem Hydrochlorid-Verfahren<sup>4)</sup> 150—150.5°.

4. *4.9-Dimethyl-3-[4-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-1 H-cyclopenta[b]chinolinium-jodid (II)*: 2.0 g  $[A^{\oplus}-CH_3]J^{\ominus}$  (6.0 mMol) und 1.3 g *4-Dimethylamino-benzaldehyd* (8.0 mMol) in 250 ccm *Acetanhydrid* werden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach 12stdg. Stehenlassen

wird der rohe Farbstoff abfiltriert und 3 mal mit 50 ccm Benzol unter Rückfluß ausgekocht. Ohne diese Benzol-Extraktion erhält man beim Umkristallisieren keinen kristallinen Farbstoff, sondern ein Pulver, das in der Wärme immer wieder klebt. Grünes kristallines Pulver (Methanol). Ausb. 2.1 g (71%), Schmp. 302–304° (Zers.).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J (456.4) Ber. C 60.52 H 5.52 N 6.14 Gef. C 60.90 H 5.48 N 6.49

5. 9.10-Dimethyl-4-[4-dimethylamino-benzyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-acridiniumjodid (III): 3.2 g (10 mMol) [B<sup>⊕</sup>—CH<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> und 1.5 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd werden in 50 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. gekocht, wobei sich die Lösung bei beginnendem Sieden sofort rot färbt. Die noch heiße Lösung läßt man unter Rühren in 250 ccm heißes Wasser laufen und erwärmt 1 Stde. auf 100°. Dann wird 4 mal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt, die wäbr. Phase mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf pH 5–6 abgestumpft und mit NaCl gesättigt. Der über Nacht ausfallende, wasserlösliche Farbstoff wird abfiltriert, in 200 ccm heißem Wasser gelöst und als Jodid gefällt, das abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wird. Das getrocknete rotbraune Pulver wird 3 mal mit je 50 ccm Benzol ausgekocht. Rötlich-braune Kristalle (Äthanol). Ausb. 3.1 g (66%), Schmp. 216–217°.

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>J (470.4) Ber. C 61.28 H 5.65 N 5.95 Gef. C 60.61 H 5.70 N 6.01

6. 9.10-Dimethyl-4-{4-[äthyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-benzyliden}-1.2.3.4-tetrahydro-acridiniumjodid (IV): 2.1 g (10 mMol) 4-[Äthyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-benzaldehyd werden in 50 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Dazu werden 3.2 g (10 mMol) [B<sup>⊕</sup>—CH<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> gegeben. Nach 30 Min. Kochen wird das Anhydrid mit Wasser zersetzt, abgekühlt und 6 mal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt, wobei die letzten beiden Extrakte gelbrosa sein sollen, während vorher ein benzollöslicher roter Farbstoff extrahiert wird. Die wäbr. Phase wird mit NaCl gesättigt, und der Farbstoff schlägt sich dabei als braunrote, an der Oberfläche grünschillernde, zähe Paste nieder. Nach dem Dekantieren wird die Farbpaste in 100 ccm Wasser durch schwaches Erwärmen gelöst, IV mit KJ ausgefällt und ebenfalls durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt. Der rohe klebrige Farbstoff wird in 50 ccm Methanol gelöst und nach dem Einengen kristallin erhalten. Braune Nadeln (Methanol), Ausb. 2.1 g (40%), Schmp. 216°.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>J (532.9) Ber. C 58.60 H 5.68 N 5.26 Gef. C 59.34 H 5.99 N 5.67

7. 12-Methyl-7-{4-dimethylamino-styryl}-5.6-dihydro-benz[c]acridiniumjodid (V): 3.7 g (10 mMol) [F<sup>⊕</sup>—CH<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> und 1.8 g (12 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd in 50 ccm Acetanhydrid werden 3 Stdn. erhitzt. Die dunkelrote heiße Lösung läßt man unter Rühren in 200 ccm heißes Wasser einlaufen und extrahiert 4 mal mit je 100 ccm Benzol. In die 80° warme Lösung werden 15 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Über Nacht wird langsam abgekühlt. Es fallen dunkelviolette Blättchen aus, die 2 mal aus Wasser umkristallisiert werden. Man erhält 3 g wasserlöslichen Farbstoff, der mit KJ in V übergeführt wird. Violette Nadeln (Äthanol), Ausb. 3.7 g (72%), Schmp. 180.5–181°.

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>J (518.4) Ber. C 64.87 H 5.25 N 5.40 Gef. C 64.57 H 5.25 N 5.17

8. 12-Methyl-7-{4-[äthyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-styryl}-5.6-dihydro-benz[c]acridiniumjodid (VI): 2.35 g (11 mMol) 4-[Äthyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-benzaldehyd in 50 ccm Acetanhydrid werden analog IV mit 3.7 g (10 mMol) [F<sup>⊕</sup>—CH<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.5 g (26%), Schmp. 143°, braunrote Nadeln.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>J (580.9) Ber. C 62.02 H 5.20 N 4.82 Gef. C 61.82 H 5.16 N 4.55

9. Bis-[13-methyl-6.7-dihydro-5-H-benzo[1.2]cyclohepta[3.4-b]chinolin-(8)]-trimethincyaninjodid (VII): 3.9 g (10 mMol) [G<sup>⊕</sup>—CH<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> werden in 50 ccm Dimethylformamid und 3.5 ccm Orthoameisensäure-triäthylester gelöst und mit 0.7 ccm Triäthylamin

versetzt. Nach 6stdg. Kochen läßt man in die Lösung langsam unter Rühren 250 ccm Wasser einlaufen und kühlt ab. Es fällt ein grünes Pulver aus, das abgesaugt, gewaschen und als Jodid gefällt wird. Lindgrüne Kristalle (Äthanol). Ausb. 1.5 g (44%), Schmp. 185–185.5°.

$C_{41}H_{37}N_2J$  (684.7) Ber. C 71.93 H 5.45 N 4.09 Gef. C 72.27 H 5.60 N 4.18

10. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-3.9-dimethylen-monomethincyaninjodid (VIII): 3.25 g (10 mMol)  $[A^{\oplus}-CH_3]J^{\ominus}$  und 3.1 g (10 mMol) 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliummethylsulfat (L) werden mit 250 ccm Methanol unter Rückfluß gelöst. Bei Zugabe von 2.16 ccm (10 mMol) 25-proz. methanolischer Natriummethylat-Lösung färbt sich die Lösung sofort kräftig rot. Nach 3stdg. Kochen wird heiß filtriert, und 100 ccm Methanol werden abdestilliert. Nach dem Abkühlen und 10tägigem Stehenlassen wird VIII (grün-schimmernde Kristalle) abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Äthanol und mit Äther gewaschen, 3 mal mit Benzol ausgekocht und nochmals mit Äther gewaschen. Ausb. 0.8 g (17%), Schmp. 246°.

$C_{22}H_{21}N_2SJ$  (472.4) Ber. C 55.93 H 4.48 S 6.79 Gef. C 55.81 H 4.34 S 6.77

11. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-3.9-trimethylen-monomethincyaninjodid (IX): 3.24 g (10 mMol)  $[B^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 3.1 g (10 mMol) L werden mit 40 ccm trockenem Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach 90 Min. wird abgekühlt, unter Rühren langsam in eine Lösung von 10 g Kaliumjodid in 800 ccm Wasser gegossen und analog VIII aufgearbeitet. Schwarzgrüne Nadelchen (Methanol). Ausb. 1.9 g (39%), Schmp. 237°.

$C_{23}H_{23}N_2SJ$  (486.4) Ber. C 56.79 H 4.77 N 5.76 S 6.59  
Gef. C 57.19 H 4.81 N 5.63 S 6.47

12. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-3.9-tetramethylen-monomethincyaninjodid (X): 3.37 g (10 mMol)  $[C^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 3.1 g (10 mMol) L werden unter Rückfluß in 500 ccm Dimethylformamid gelöst und bei 90° innerhalb von 80 Min. mit einer Mischung von 14 ccm (10 mMol) Triäthylamin und 50 ccm Dimethylformamid (DMF) versetzt. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und X mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gefällt. Abtrennung und Reinigung erfolgt analog VIII. Dunkelrote Kristalle (Methanol). Ausb. 2.1 g (42%), Schmp. 222°.

$C_{24}H_{25}N_2SJ$  (500.4) Ber. C 57.60 H 5.04 N 5.60 S 6.41  
Gef. C 57.99 H 4.94 N 5.49 S 6.53

13. [4-Methyl-3-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[b]chinolin-(9)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-monomethincyaninjodid (XI): 3.97 g (10 mMol)  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 3.1 g (10 mMol) L werden bei Raumtemperatur in 250 ccm Pyridin gelöst, die Lösung wird filtriert und 60 Stdn. stengelassen. Dann wird mit 750 ccm Wasser versetzt, XI mit 5 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser gefällt. Gelbgrün glänzende Nadeln (Methanol). Ausb. 2.1 g (37.5%), Schmp. 173°.

$C_{29}H_{25}N_2SJ$  (560.5) Ber. C 62.14 H 4.50 N 4.99 S 5.72  
Gef. C 61.90 H 4.76 N 4.61 S 5.73

14. [5-Methyl-11H-indeno[1.2-b]chinolin-(10)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-monomethincyaninjodid (XII): 1.79 g (5.0 mMol)  $[E^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 1.55 g (5.0 mMol) L werden in 20 ccm trockenem Pyridin unter Rückfluß gelöst. Nach 90 Min. wird abgekühlt und in eine Lösung von 5 g KJ in 400 ccm Wasser gegossen. Das violette Rohprodukt wird in wenig Methanol gelöst, mit Äther ausgefällt und analog VIII aufgearbeitet. Violette Nadeln (Methanol). Ausb. 0.9 g (34%), Schmp. 236°.

$C_{26}H_{21}N_2SJ$  (520.4) Ber. C 60.00 H 4.07 S 6.16 Gef. C 59.85 H 4.24 S 6.39



15. [12-Methyl-5,6-dihydro-benz[*c*]acridin-(7)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-monomethincyaninjodid (XIII): 2.78 g (7.5 mMol) [ $F^{\ominus}-CH_3$ ] $CH_3SO_4^{\ominus}$  und 2.32 g (7.5 mMol) *L* werden analog *X* in 130 ccm DMF gelöst und auf 90° erwärmt. Dann wird unter Rühren eine Mischung aus 1.05 ccm (7.5 mMol) Triäthylamin und 50 ccm DMF während 80 Min. zugetropft. Nach Abkühlen tropft man unter weiterem Rühren innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 5 g Kaliumjodid in 200 ccm Wasser zu. Beim weiteren Verdünnen mit Wasser scheidet sich XIII in blauen Flocken ab und wird analog VIII aufgearbeitet. Violette Kristalle (Methanol). Ausb. 2.4 g (60%), Schmp. 168°.

$C_{27}H_{23}N_2S$ J (534.5) Ber. C 60.67 H 4.34 N 5.24 S 5.99  
Gef. C 61.11 H 4.64 N 5.13 S 5.85

16. [13-Methyl-6,7-dihydro-5*H*-benzo[1.2]cyclohepta[3.4-*b*]chinolin-(8)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-monomethincyaninmethylsulfat (XIV): 3.85 g (10 mMol) [ $G^{\ominus}-CH_3$ ] $CH_3SO_4^{\ominus}$  und 3.1 g (10 mMol) *L* werden in 50 ccm DMF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.4 ccm (10 mMol) Triäthylamin versetzt. Nach 72 Stdn. wird mit 130 ccm Wasser verdünnt, nach weiteren 48 Stdn. abgesaugt und analog VIII gereinigt. Dunkelviolette Nadeln (Methanol). Ausb. 4.2 g (79%), Schmp. 261°.

$C_{28}H_{25}N_2$ ]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> (532.7) Ber. C 65.39 H 5.30 N 5.26 S 12.04  
Gef. C 65.96 H 5.14 N 5.11 S 12.21

17. [12-Methyl-6*H*-[1]benzopyrano[4.3-*b*]chinolin-(7)]-[3'-methyl-benzthiazol-(2')]-monomethincyaninjodid (XV): 3.73 g (10 mMol) [ $H^{\ominus}-CH_3$ ] $CH_3SO_4^{\ominus}$  und 3.10 g (10 mMol) *L* werden in 150 ccm DMF gelöst, mit 1.4 ccm (10 mMol) Triäthylamin versetzt und nach 3 Stdn. mit 370 ccm Wasser verdünnt. XV wird mit 3.0 g Kaliumjodid in 30 ccm Wasser ausgefällt, nach 4 Stdn. abgesaugt und analog VIII aufgearbeitet. Dunkelbraune, glänzende Täfelchen (Methanol). Ausb. 3.3 g (61%), Schmp. 146°.

$C_{26}H_{21}N_2OS$ J (536.5) Ber. C 58.21 H 3.95 N 5.22 S 5.98  
Gef. C 58.10 H 4.04 N 5.10 S 5.81

18. 3-Äthylmercaptomethylen-4,9-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*b*]chinoliniumjodid (XVI): 14.76 g (40 mMol) [ $A^{\oplus}-CH_3$ ]*Tos*<sup>⊖</sup> werden in 125 ccm Acetanhydrid und 8.9 ccm Trithioorthoameisensäure-triäthylester unter Rückfluß gelöst. Es entweicht Äthylmercaptan, und die Lösung färbt sich gelb. Nach 5 Stdn. wird abgekühlt und unter Rühren zu getrocknetem Äther gegeben. Dabei bildet sich ein gelbes Produkt, das nach 15 Min. möglichst rasch abgesaugt wird. Der Rückstand wird mit Äther gewaschen, das außerordentlich hygroskopische Produkt in 500 ccm Wasser gelöst, 2mal mit Aktivkohle gereinigt und dann bei 70–80° mit 4 g Kaliumjodid in 40 ccm Wasser versetzt. XVI wird abgesaugt, mit Wasser und nach dem Trocknen an der Luft mit siedendem Benzol und Äther gewaschen. Ausb. 7.7 g (48.5%). Für die Umsetzungen zu Methinfarbstoffen kann das Präparat ohne weitere Reinigung verwendet werden. Gelbbraune, feine Nadeln (Methanol); Schmp. 221°.

$C_{17}H_{20}NS$ J (397.3) Ber. C 51.39 H 5.07 N 3.53 S 8.07  
Gef. C 51.61 H 5.36 N 3.34 S 8.08

19. [1,4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1'-methyl-chinolin-(2')]-3,9-dimethylen-trimethincyaninjodid (XVII): 1.19 g (3.0 mMol) XVI und 0.81 g (3.0 mMol) 1,2-Dimethyl-chinolinium-methylsulfat werden in 30 ccm Pyridin und 0.42 ccm (3 mMol) Triäthylamin 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt. Aus dem Filtrat wird mit Kaliumjodid-Lösung weiterer Farbstoff gefällt. XVII wird mit Wasser, eiskaltem Methanol und Äther gewaschen. Grünschimmernde Nadeln (Methanol). Ausb. 1.2 g (81%), Schmp. 279°.

$C_{26}H_{25}N_2$ ]J (492.4) Ber. C 63.41 H 5.12 N 5.69 Gef. C 63.14 H 5.39 N 6.02

20. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[4'-methyl-3'-benzyliden-2'.3'-dihydro-1' H-cyclopenta[b]chinolin-(9')]-3.9-dimethylen-trimethincyaninjodid (XVIII): XVIII wird analog XVII aus 1.19 g (3.0 mMol) XVI und 1.19 g (3.0 mMol)  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  dargestellt. Ausb. 1.4 g (75%), Schmp. 216° (DMF/Methanol).

$C_{36}H_{33}N_2J$  (620.6) Ber. C 69.67 H 5.36 N 4.52 Gef. C 69.55 H 5.48 N 4.89

21. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1'.4'-Dimethyl-chinolin-(2')]-3.9-dimethylen-3'.11-dimethylen-trimethincyaninjodid (XIX): 0.94 g (3.0 mMol)  $[A^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 1.19 g (3.0 mMol) XVI werden in 60 ccm Methanol und 0.42 ccm Triäthylamin 3 Stdn. gekocht und dann langsam abgekühlt. Bei der Aufarbeitung analog XVII gewinnt man 1.22 g (76%) eines blauen Pulvers (DMF/Methanol/Äther), Schmp. >360°.

$C_{29}H_{29}N_2J$  (532.5) Ber. C 65.41 H 5.49 N 5.26 Gef. C 65.85 H 5.24 N 4.80