

## GERHARD KEMPTER, WOLFGANG SCHMIDT und HERMANN DOST

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

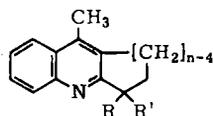
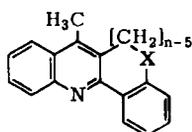
## Neurocyanine aus 2.3-kondensierten Lepidinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. September 1964)

Aus in 2.3-Stellung alicyclisch kondensierten Lepidinen und anderen geeigneten Heterocyclen (Rhodanin, Pyrazolon) werden über Mercapto-, Äthoxymethylen- bzw. Anilinomethylen-Zwischenverbindungen zahlreiche Neurocyanine dargestellt. — Mit Äthoxymethylen-acetessigsäureanilid entstehen einseitig nicht ringgeschlossene Neurocyanine. — In Analogie zu den entsprechenden kationischen Cyaninen<sup>1)</sup> bewirkt eine Brücke aus 2–4 Methylengruppen zwischen der Methinkette und der 3-Stellung des Lepidins eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption von 55–65 m $\mu$ .

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben wir die Darstellung verschiedener kationischer Cyanine aus 2.3-kondensierten Lepidinen. Die Verbindungen A–K können auch zur Synthese von Neurocyaninen verwendet werden.

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:  $n = 6$ ,  $X = S$ 

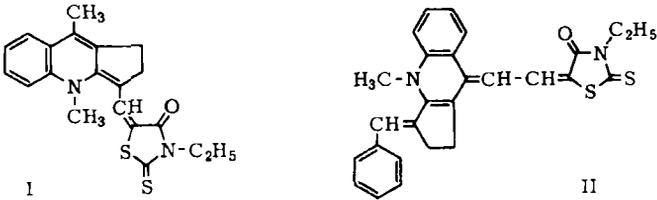
Die Bezeichnungen der Quartärsalze dieser kondensierten Lepidine werden wieder abgekürzt, z. B.  $[A^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus 1)}$ .

## REAKTIONEN MIT MERCAPTO-VERBINDUNGEN

Die *Dimethin-Neurocyanine* I bzw. II werden über die 3- bzw. 9-Äthylmercapto-methylen-Derivate der Quartärsalze  $[A^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  bzw.  $[D^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  (2.3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[*b*]chinolin-Ringsystem), deren Isolierung nicht nötig ist, mit *N*-Äthyl-rhodanin in Acetanhydrid bei Anwesenheit eines Überschusses von Triäthylamin hergestellt<sup>2)</sup>. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur mit Ausbeuten von 70 bzw. 60%.

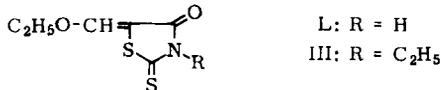
<sup>1)</sup> VII. Mittel.: G. KEMPTER, H. DOST und W. SCHMIDT, Chem. Ber. **98**, 945 [1965], vorstehend.

<sup>2)</sup> Nach einem allgemeinen Verfahren von J. D. KENDALL und J. D. MAJER, J. chem. Soc. [London] **1948**, 687.

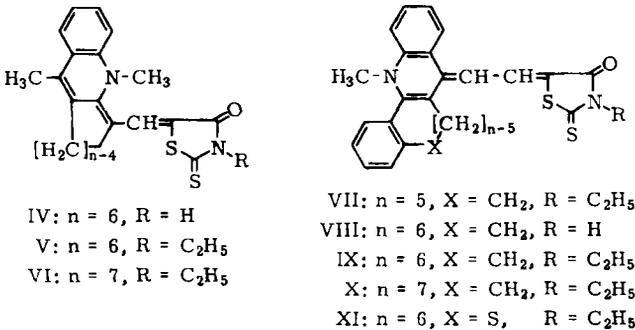


## REAKTIONEN MIT ÄTHOXYMETHYLEN-VERBINDUNGEN

Weitere *Dimethin-Neutrocyanine* entstehen in durchschnittlich 70-proz. Ausbeute aus *N*-Methyl-lepidinium-methylsulfaten, die in der Schmelze bei maximal 130° in Gegenwart eines Überschusses von Triäthylamin mit 5-Äthoxymethylen-rhodanin<sup>3)</sup> (L) bzw. 3-Äthyl-5-äthoxymethylen-rhodanin<sup>3)</sup> (III) behandelt werden.



Die Reaktion kann auch in Lösung<sup>4)</sup> (Methanol, Äthanol oder Dimethylformamid, wegen der schlechten Löslichkeit der Quartärsalze aber nicht in Aceton) durchgeführt werden, allerdings entstehen die Farbstoffe IV–XI dann in schlechteren Ausbeuten.



IV:  $n = 6$ ,  $R = H$

V:  $n = 6$ ,  $R = C_2H_5$

VI:  $n = 7$ ,  $R = C_2H_5$

VII:  $n = 5$ ,  $X = CH_2$ ,  $R = C_2H_5$

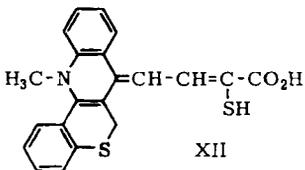
VIII:  $n = 6$ ,  $X = CH_2$ ,  $R = H$

IX:  $n = 6$ ,  $X = CH_2$ ,  $R = C_2H_5$

X:  $n = 7$ ,  $X = CH_2$ ,  $R = C_2H_5$

XI:  $n = 6$ ,  $X = S$ ,  $R = C_2H_5$

Das Schmelzverfahren kann zur Darstellung der *Dimethin-Neutrocyanine* VII und XI nicht angewendet werden, da dann andere als die erwarteten Farbstoffe entstehen. VII bzw. XI werden deshalb in Methanol/Dimethylformamid bzw. Methanol hergestellt.



Wird während der Darstellung des *Neutrocyanins* XI die Temperatur der Schmelze auf 170° erhöht, so spaltet sich Äthylisothiocyanat ab, und nach der sauren Hydrolyse fällt der Farbstoff XII an.

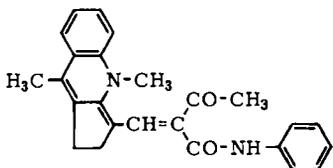
C. GRÄNACHER und Mitarbb.<sup>5)</sup> beobachteten in basischem Milieu eine ähnliche Spaltung von 5-Benzyliden-rhodanin zu  $\alpha$ -Mercapto-zimtsäure.

3) CHIEN-PEN LO und W. J. CROXALL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4166 [1954]; III wird analog dargestellt.

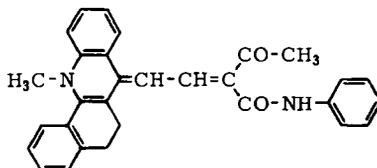
4) J. D. KENDALL und D. J. FRY, Engl. Pat. 544647, C. A. **37**, 1046 [1943]; A. H. COOK, G. HARRIS und G. SHAW, J. chem. Soc. [London] **1945**, 1435; E. B. KNOTT, ebenda **1954**, 1482.

5) C. GRÄNACHER et al., Helv. chim. Acta **5**, 610 [1922].

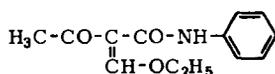
Zwei weitere einseitig nicht ringgeschlossene Neurocyanine (XIII, XIV) bilden sich beim Schmelzen von  $[A^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  bzw.  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  mit Triäthylamin und Äthoxymethylen-acetessigsäureanilid (XV), das nach dem üblichen Verfahren<sup>6)</sup> aus Orthoameisensäureester und Acetessigsäureanilid zugänglich ist.



XIII



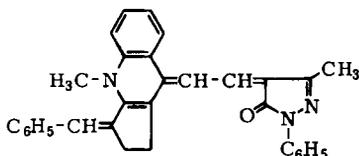
XIV



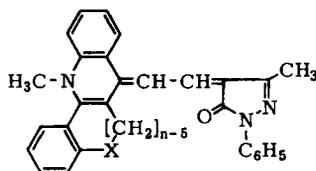
XV

#### REAKTIONEN MIT ANILINOMETHYLEN-VERBINDUNGEN

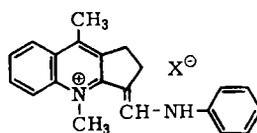
3-Methyl-1-phenyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5)<sup>7,8)</sup> wird mit  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ ,  $[G^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  bzw.  $[H^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  in Acetanhydrid unter Zusatz von Triäthylamin<sup>9)</sup> zu den *Dimethin-Neurocyaninen* XVI–XVIII umgesetzt.



XVI

XVII:  $n = 7$ ,  $X = CH_2$ XVIII:  $n = 6$ ,  $X = O$ 

Die Neurocyanine XVI–XVIII können nur in Gegenwart von Acetanhydrid dargestellt werden, nicht dagegen in Alkoholen, Pyridin oder Dimethylformamid. Dies bestätigt die Auffassung, daß die Umsetzung über die besonders reaktionsfähigen *N*-acetylierten Anilinomethylen-Zwischenverbindungen<sup>8,10)</sup> verläuft. Für die Synthese der verschiedenartigsten Cyanine sind auch Anilinomethylen-Derivate, z. B. XIXa, verwendbar.

XIXa:  $X = Tos^{\ominus}$ b:  $X = J^{\ominus}$ 

XIXa bildet sich beim Schmelzen von  $[A^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  mit *N*-Phenyl-formimid-säure-äthylester<sup>8)</sup> in sehr guter Ausbeute.

6) R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4889 [1952].

7) F. B. DAINS und E. W. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1153 [1909].

8) E. B. KNOTT, J. chem. Soc. [London] **1946**, 120.

9) E. H. RODD und G. E. WATTS, Engl. Pat. 366964, C. **1932 II**, 300.

10) T. OGATA, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **13**, 325 [1937], C. **1938 I**, 4571.

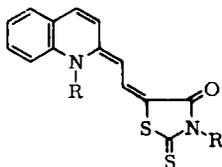
## ABSORPTIONSMAXIMA IM SICHTBAREN SPEKTRALBEREICH

Die Absorptionsspektren der Farbstoffe (Tab.) in Pyridin wurden mit dem Universalspektrophotometer USP-2<sup>11)</sup> aufgenommen.

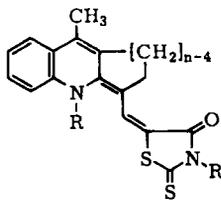
Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ]) der Verbindungen I, II, IV-XIV und XVI-XVIII

I: 548, 588, 632	X: 633
II: 630	XI: 631
IV: 545	XII: 609
V: 620	XIII: 530, 564
VI: 622	XIV: 612
VII: 630, 686	XVI: 654
VIII: 552	XVII: 612
IX: 638	XVIII: 639

Der Vergleich der Absorptionsbanden des Neurocyanins M<sup>12)</sup> mit denen der Farbstoffe I, V und VI zeigt, daß bei sonst ähnlicher Struktur die Existenz der Methylenbrücke, unabhängig davon, ob sie aus 2, 3 oder 4 CH<sub>2</sub>-Gruppen besteht, eine bathochrome Verschiebung um 55-65 m $\mu$  bewirkt.



M (565 m $\mu$ )



I (632 m $\mu$ ): n = 5

V (620 m $\mu$ ): n = 6

VI (622 m $\mu$ ): n = 7

Wir danken den Herren Dr. R. BORSORF 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 diesen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

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

1. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')]-3.9-dimethylen-dimethin-neurocyanin (I): 7.34 g (20 mMol) [A<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Tos<sup>-</sup> werden in 140 ccm Acetanhydrid, dem man 4.4 ccm (22 mMol) Triäthioorthoameisensäure-triäthylester zufügt, 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das abgekühlte, dunkelgelbe Reaktionsgemisch versetzt man mit einer Lösung von 3.22 g (20 mMol) 3-Äthyl-rhodanin in 25 ccm Acetanhydrid, schüttelt durch und fügt 7.5 ccm Triäthylamin zu. Aus der sich sofort tiefblau färbenden Lösung kristallisiert der Farbstoff langsam aus. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und das feinkristalline, schwarzgrüne Produkt mit Isopropylalkohol und Methanol gewaschen. Grünschimmernde Nadeln (Chloroform). Ausb. 5.0 g (70%), Schmp. 245°.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (368.5) Ber. C 65.18 H 5.47 N 7.60 S 17.40

Gef. C 65.03 H 5.69 N 7.42 S 17.45

<sup>11)</sup> G. GEPPERT, Exp. Techn. Physik 6, 79 [1958].

<sup>12)</sup> E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IVb, Elseviers Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princetown 1959.

2. [3-Benzyliden-4-methyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[b]chinolin-(9)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')] -dimethin-neurocyanin (II): II wird analog I aus 4.58 g (10 mMol) [ $D^{\oplus}-CH_3$ ]Tos $^{\ominus}$ , 2.2 ccm Trithioorthoameisensäure-triäthylester in 60 ccm Acetanhydrid und 1.61 g (10 mMol) 3-Äthyl-rhodanin in 15 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 4.0 ccm Triäthylamin dargestellt. Kristallines blaues Pulver. Ausb. 2.8 g (61%), Schmp. 196°.

$C_{27}H_{24}N_2OS_2$  (456.6) Ber. C 71.02 H 5.30 N 6.14 S 14.04

Gef. C 71.33 H 5.29 N 6.13 S 13.91

3. 3-Äthyl-5-äthoxymethylen-rhodanin (III): Eine Lösung aus 80 g (500 mMol) 3-Äthyl-rhodanin, 100 ccm Orthoameisensäure-triäthylester und 150 ccm Acetanhydrid wird 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei fällt die Temperatur im Kolben bei gleichbleibender Temperatur des Ölbad (150–160°) von 138° auf 102° ab. Nun werden über eine kleine Vigreux-Kolonnen insgesamt 145 ccm Vorlauf abdestilliert, wobei die Temperatur im Kolben wieder auf 137 bis 138° ansteigt. Diese Temperatur wird 1 Stde. gehalten. III kristallisiert beim Abkühlen aus, wird in Eisessig heiß gelöst und mit Aktivkohle (Norit SXX) zu einer gelben Lösung aufgehellert. Nach dem Kristallisieren wäscht man mit wenig eiskalter Essigsäure. Gelbe Blättchen (Petroläther 50–80°). Ausb. 84 g (74%), Schmp. 89.5–90°.

$C_8H_{11}NO_2S_2$  (217.3) Ber. C 44.22 H 5.10 N 6.45 S 29.51

Gef. C 44.03 H 5.17 N 6.28 S 29.55

4. [1,4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[rhodanin-(5')] -3,9-trimethylen-dimethin-neurocyanin (IV): 3.4 g (10.5 mMol) [ $B^{\oplus}-CH_3$ ]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> $^{\ominus}$  und 2.0 g (10.5 mMol) 5-Äthoxymethylen-rhodanin (L) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 2 ccm Triäthylamin versetzt. Die Lösung wird gekocht und nach 2 Stdn. in Eiswasser gekühlt. Die abgesaugten Kristalle werden in 400 ccm Aceton heiß gelöst. Nach Filtrieren und Einengen auf 150 ccm fallen blaue Kriställchen aus, die wieder in heißem Aceton gelöst werden. Nach 2 Tagen scheiden sich grobe, blaue Nadeln ab. Ausb. 1.0 g (29%), Schmp. 235° (Zers.).

$C_{19}H_{18}N_2OS_2$  (354.5) Ber. C 64.38 H 5.13 Gef. C 64.37 H 5.27

5. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Neurocyanine V, VI, VIII–X und XII–XIV in der Schmelze: 10 mMol Äthoxymethylenverbindung und 10 mMol des Quartärsalzes werden gut verrieben. Nach Zusatz von 2 ccm Triäthylamin knetet man zu einer Paste, die sofort im Ölbad bei 110° bis maximal 120° unter Rückfluß erhitzt wird. Die Mischung färbt sich blau und wird in den meisten Fällen zunächst dünnflüssig. Nach 1–2 Stdn. bildet sich ein Kristallbrei, da der Farbstoff bereits während der Reaktion auskristallisiert. Nach 2 Stdn. wird in Eiswasser gekühlt und mit 20 ccm Benzol gut verrührt, das anschließend dekantiert wird. Der Farbstoff wird so lange mit Methanol gewaschen, bis das anfangs violett ablaufende Methanol rein blau ist und anschließend mehrmals aus Aceton oder Dimethylformamid umkristallisiert.

6. [1,4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')] -3,9-trimethylen-dimethin-neurocyanin (V): 3.2 g (10 mMol) [ $B^{\oplus}-CH_3$ ]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> $^{\ominus}$  werden mit 2.2 g (10 mMol) III und 2 ccm Triäthylamin nach der allgemeinen Methode umgesetzt. Blaugrüne Kriställchen (Aceton). Ausb. 2.4 g (63%), Schmp. 203–204°.

$C_{21}H_{22}N_2OS_2$  (382.5) Ber. C 65.94 H 5.80 N 7.32 S 16.77

Gef. C 65.89 H 5.91 N 7.24 S 16.83

7. [1,4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')] -3,9-tetramethylen-dimethin-neurocyanin (VI): 3.4 g (10 mMol) [ $C^{\oplus}-CH_3$ ]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> $^{\ominus}$  und 2.2 g (10 mMol) III werden mit 2 ccm Triäthylamin nach der allgemeinen Methode behandelt. Blaugrüne Kristalle (Aceton). Ausb. 3.4 g (85%), Schmp. 196.5–197.5°.

$C_{22}H_{24}N_2OS_2$  (396.6) Ber. C 66.64 H 6.10 N 7.07 S 16.17

Gef. C 67.08 H 6.25 N 7.12 S 16.28

8. [5-Methyl-11H-indeno[1.2-b]chinolin-(10)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')]-dimethin-neurocyanin (VII): Zu 2.2 g (10 mMol) III in 60 ccm Methanol tropft man innerhalb von einer Stde. bei 60° eine Lösung von 3.6 g (10 mMol)  $[E^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ , 60 ccm Dimethylformamid und 1.4 ccm Triäthylamin. Es wird noch 1 Stde. gerührt, dann mit 100 ccm heißem Methanol verdünnt und in Eiswasser gekühlt. VII wird nach Abfiltrieren mit 30 ccm Aceton und dann so oft mit Methanol gewaschen, bis das Methanol rein blau abläuft. Violette Nadeln (Dimethylformamid/Methanol). Ausb. 2.5 g (60%), Schmp. 219°.

$C_{24}H_{20}N_2OS_2$  (416.6) Ber. C 69.20 H 4.84 N 6.72 S 15.40  
Gef. C 69.00 H 4.50 N 6.71 S 15.40

9. [12-Methyl-5.6-dihydro-benz[c]acridin-(7)]-[rhodanin-(5')]-dimethin-neurocyanin (VIII): 3.7 g (10 mMol)  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 2.0 g (10.5 mMol) L werden nach der allgemeinen Methode umgesetzt. Grüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 3.5 g (87%), Schmp. 247 bis 247.5°.

$C_{23}H_{18}N_2OS_2$  (402.5) Ber. C 68.61 H 4.50 N 6.96 S 15.93  
Gef. C 68.10 H 4.67 N 7.04 S 15.91

10. [12-Methyl-5.6-dihydro-benz[c]acridin-(7)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')]-dimethin-neurocyanin (IX): 3.7 g (10 mMol)  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  werden mit 2.2 g (10 mMol) III und 2 ccm Triäthylamin nach der allgemeinen Methode umgesetzt. Blaugüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 3.2 g (75%), Schmp. 256°.

$C_{25}H_{22}N_2OS_2$  (430.6) Ber. C 69.35 H 5.15 N 6.51 S 14.90  
Gef. C 69.47 H 5.13 N 6.90 S 14.98

11. [13-Methyl-6.7-dihydro-5H-benzo[1.2]cyclohepta[3.4-b]chinolin-(8)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')]-dimethin-neurocyanin (X): Nach der allgemeinen Methode gewinnt man aus 3.9 g (10 mMol)  $[G^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 2.2 g (10 mMol) III blaugüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 2.7 g (61%), Schmp. 194.5–195.5°.

$C_{26}H_{24}N_2OS_2$  (444.6) Ber. C 70.24 H 5.44 N 6.30 S 14.42  
Gef. C 69.97 H 5.75 N 6.75 S 14.37

12. [12-Methyl-6H-[1]benzothiopyrano[4.3-b]chinolin-(7)]-[3'-äthyl-rhodanin-(5')]-dimethin-neurocyanin (XI): 2.3 g (5.9 mMol)  $[K^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 1.3 g (6 mMol) III in 20 ccm Methanol werden mit 1 ccm Triäthylamin versetzt, worauf sich die Lösung sofort blau färbt. Nach 1 Stde. Rückflußkochen fällt XI in der Hitze aus. Grüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 1.0 g (38%), Schmp. 243°.

$C_{24}H_{20}N_2OS_3$  (448.6) Ber. C 64.25 H 4.50 N 6.25 Gef. C 64.05 H 4.61 N 6.52

13. [12-Methyl-6H-[1]benzothiopyrano[4.3-b]chinolin-(7)]-[thioglykolsäure]-dimethin-neurocyanin (XII): 3.9 g (10 mMol)  $[K^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 2.2 g (10 mMol) III werden 4 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Es wird nach der allgemeinen Methode gearbeitet, dann in 50 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, filtriert und mit Ammoniak ausgefällt. Blaugüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 3.0 g (77%), Schmp. 157–158°.

$C_{20}H_{17}NO_2S_2$  (391.5) Ber. C 67.50 H 4.38 Gef. C 67.43 H 4.74

14. [1.4-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1'-anilino-1'.3'-dioxo-butan-(2')]-3.9-dimethylen-dimethin-neurocyanin (XIII): 3.1 g (10 mMol)  $[A^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$ , 2.3 g (10 mMol) XV und 2 ccm Triäthylamin werden nach der allgemeinen Methode umgesetzt. Grüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 1.0 g (28%), Schmp. 223–224°.

$C_{25}H_{24}N_2O_2$  (384.5) Ber. C 78.10 H 6.22 N 7.30 Gef. C 78.18 H 6.27 N 7.76

15. [12-Methyl-5.6-dihydro-benz[c]acridin-(7)]-[1'-anilino-1'.3'-dioxo-butan-(2')]-dimethin-neurocyanin (XIV): 3.7 g (10 mMol)  $[F^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 2.3 g (10 mMol) XV werden

mit 2 ccm *Triäthylamin* 3 Stdn. auf 110–120° erhitzt und nach der allgemeinen Methode aufgearbeitet. Dunkelgrüne Kristalle (Dimethylformamid). Ausb. 3.1 g (69%), Schmp. 222–223°.

$C_{30}H_{26}N_2O_2$  (446.5) Ber. C 80.69 H 5.67 N 6.27 Gef. C 80.90 H 6.04 N 6.48

16. *1-Anilino-2-äthoxymethylen-butandion-(1.3)* (XV): 17.7 g (100 mMol) *Acetessigsäureanilid*, 26 g (176 mMol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 26 g (24 ccm) *Acetanhydrid* werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach werden über eine kleine Vigreux-Kolonnen langsam 38 ccm Äthylacetat abdestilliert, wobei die Temperatur im Kolben innerhalb von 3 Stdn. auf 135–138° ansteigt. Durch langsames Abkühlen über Nacht und nachfolgende Eiskühlung wird XV zur Kristallisation gebracht, mit wenig kaltem Eisessig und dann 3 mal mit 30 ccm eiskaltem Methanol gewaschen. Farblose Nadeln (Petroläther 50–80°). Ausb. 11.5 g (50%), Schmp. 96–97°.

$C_{13}H_{15}NO_3$  (233.3) Ber. C 66.94 H 6.48 N 6.00 Gef. C 67.40 H 6.47 N 6.18

17. *[4-Methyl-3-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[b]chinolin-(9)]-[5'-oxo-3'-methyl-1'-phenyl-pyrazolin-(4')]-dimethinneutralcyanin* (XVI): 1.99 g (5.0 mMol)  $[D^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 1.39 g (5.0 mMol) *3-Methyl-1-phenyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5)*<sup>7,8</sup> werden mit 60 ccm *Acetanhydrid* und 0.7 ccm (5.0 mMol) *Triäthylamin* 3 Stdn. erhitzt. Nach 3 Tagen wird durch Filtration von einer geringen Menge des Farbstoffes abgetrennt. Aus dem mit Methanol auf 250 ccm verdünnten Filtrat erhält man XVI nach Zersetzung des Acetanhydrids mit heißer verd. Natronlauge. Feine violette Nadeln (Dimethylformamid). Ausb. 0.30 g (13%), Schmp. 291°.

$C_{32}H_{27}N_3O$  (469.6) Ber. C 81.85 H 5.80 N 8.95 Gef. C 81.58 H 5.59 N 8.59

18. *[13-Methyl-6.7-dihydro-5H-benzo[1.2]cyclohepta[3.4-b]chinolin-(8)]-[5'-oxo-3'-methyl-1'-phenyl-pyrazolin-(4')]-dimethinneutralcyanin* (XVII): 4.46 g (10 mMol)  $[G^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  und 2.77 g (10.0 mMol) *3-Methyl-1-phenyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5)*<sup>7,8</sup> werden in 50 ccm *Acetanhydrid* unter Erwärmen gelöst. In der Kälte wird mit 4 ccm *Triäthylamin* versetzt, nach 4 Tagen mit Methanol verdünnt, mit heißer verd. Natronlauge zersetzt und der blaue Niederschlag mit wenig kaltem Methanol, Benzol und Äther gewaschen. Grünschimmernde Nadeln (Methanol/Dimethylformamid). Ausb. 3.5 g (76.5%), Schmp. 224°.

$C_{31}H_{27}N_3O$  (457.6) Ber. C 81.37 H 5.95 N 9.18 Gef. C 81.67 H 5.81 N 8.76

19. *[12-Methyl-6H-[1]benzopyrano[4.3-b]chinolin-(7)]-[5'-oxo-3'-methyl-1'-phenyl-pyrazolin-(4')]-dimethinneutralcyanin* (XVIII): 2.24 g (6.0 mMol)  $[H^{\oplus}-CH_3]CH_3SO_4^{\ominus}$  und 1.66 g (6.0 mMol) *3-Methyl-1-phenyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5)*<sup>7,8</sup> werden in 40 ccm *Acetanhydrid* unter Erwärmen auf 120° gelöst. Bei 80° wird mit 2.5 ccm *Triäthylamin* versetzt, nach 20 Min. abgekühlt und analog XVII aufgearbeitet. Glänzende, blauschwarze Kristalle (Methanol/Dimethylformamid). Ausb. 2.2 g (83%), Schmp. 247°.

$C_{29}H_{23}N_3O_2$  (445.5) Ber. C 78.18 H 5.21 N 9.43 Gef. C 77.88 H 5.04 N 9.10

20. *4.9-Dimethyl-3-anilinomethylen-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[b]chinolinium-tosylat* (XIX a) und -jodid (XIX b): 7.39 g (20 mMol)  $[A^{\oplus}-CH_3]Tos^{\ominus}$  und 2.98 g (20 mMol) *N-Phenylformimidsäure-äthylester* werden unter Rühren 45 Min. auf 130–140° erwärmt. Es wird noch warm in 100 ccm Methanol aufgenommen, stark gekühlt und analog XVII gewaschen. Orangefarbene Blättchen (Methanol). Ausb. 3.8 g (40%), Schmp. 233°.

$C_{21}H_{21}N_2[C_7H_7O_3S]$  (472.5) Ber. C 71.17 H 5.97 N 5.93 S 6.78

Gef. C 71.47 H 5.68 N 5.85 S 6.64

Zur Darstellung des Jodids XIX b wird die Lösung von 1.0 g XIX a in 100 ccm Methanol unter Sieden mit einer heißen Lösung von 1.0 g *Kaliumjodid* in 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, wenig eiskaltem Methanol und mit Äther gewaschen. Rotviolette Nadeln (Methanol). Ausb. 0.74 g (82%), Schmp. (nur beim raschen Erwärmen) 288°.

$C_{21}H_{21}N_2J$  (428.3) Ber. C 58.89 H 4.94 N 6.54 Gef. C 58.87 H 4.94 N 6.82