

## FORMYLIERUNG HETEROCYCLISCHER STICKSTOFFBASEN UND IHRER QUARTÄREN SALZE

J. ČIERNÍK

*Lachema, Forschungsinstitut für reine Chemikalien, Brno\**

Eingegangen am 9. Juni 1971

Es wurde die Vilsmeier-Haack-Reaktion an heterocyclischen Basen mit einer Methylgruppe in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff-Heteroatom und an ihren quartären Salzen in Dimethylformamid und Chloroform untersucht. Nach Verseifung der Reaktionsgemische wurden die entsprechenden Malondialdehydderivate und Polymethinfarbstoffe isoliert.

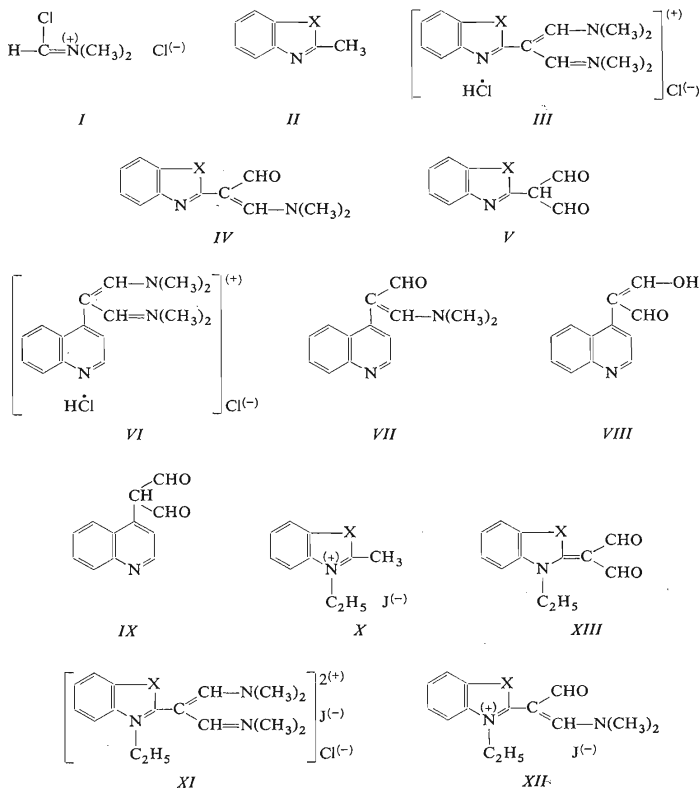
Arnold<sup>1</sup> formylierte  $\gamma$ -Picolin mit Dimethylchlormethylenammoniumchlorid (*I*), und nach Verseifung des Reaktionsgemisches in alkalischem Milieu erhielt er  $\alpha$ -(4-Pyridyl)- $\beta$ -dimethylaminoacrolein. Durch Formylierung von 2-Methylpyrimidin mit dem gleichen Formylierungsmittel erhielt Brederick<sup>2</sup> das Malondialdehydderivat. Die Formylierungsprodukte heterocyclischer Stickstoffbasen oder ihrer quartären Salze mit einer Methylgruppe in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff-Heteroatom scheinen aussichtsreiche Verbindungen für die Synthese von Polymethinfarbstoffen zu sein. Aus diesem Grund befaßten wir uns eingehender mit der Formylierung dieser heterocyclischen Verbindungen, die für diesen Zweck sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht die größte Bedeutung besitzen. Bei näherer Untersuchung der Formylierung von 2-Methylbenzoxazol (*II*, X = O), 2-Methylbenzselenzazol (*II*, X = Se), 2-Methylbenzthiazol (*II*, X = S), 2-Methylchinolin (*II*, X = CH=CH) und 4-Methylchinolin mit dem Formylierungsmittel *I* in Dimethylformamid zeigte es sich, daß man nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung das entsprechende  $\beta$ -Dimethylaminoacroleinderivat oder direkt das Malondialdehydderivat isolieren kann. Im Verlauf der Formylierung scheiden sich in allen Fällen aus dem Reaktionsgemisch die isolierbaren primären Formylierungsprodukte in die zweite Stufe – die betreffenden Propeniumsalze – aus.

Die Methylgruppen der heterocyclischen Stickstoffbasen in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung besitzen die Fähigkeit zur Abspaltung eines Protons. Nach Angabe von Arnold<sup>1,3</sup> ist aber bei  $\gamma$ -Picolin unter den Formylierungsbedingungen eine derartige Abspaltung eines Protons unwahrscheinlich. Dieser Autor setzt voraus, daß das elektrophile Kation des Formylierungsmittels *I* intermediär das Stickstoffatom des  $\gamma$ -Picolins quaternisiert, und das gebildete Kation liefert durch Verlust eines Protons ein Zwischenprodukt mit einer Exomethylengruppe in  $\gamma$ -Stellung, wodurch die

\* Jetzige Adresse: Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Brno.

Bedingungen für die Formylierung gegeben sind. In unserem Fall liefert der freigesetzte Chlorwasserstoff mit der anwesenden Base ein Hydrochlorid, das augenscheinlich weniger löslich ist und sich zu Beginn der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet. Die Voraussetzung von Arnold wird durch die Tatsache bestätigt, daß man die gleichen Formylierungsprodukte gewinnt, wenn man anstatt der angeführten heterocyclischen Stickstoffbasen ihre Hydrochloride für die Formylierung anwendet.

Bei der Formylierung von 2-Methylbenzoxazol (*II*,  $X = 0$ ) in Dimethylformamid scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch das kristalline Hydrochlorid des 1,3-Bis-

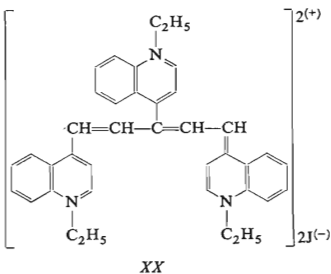
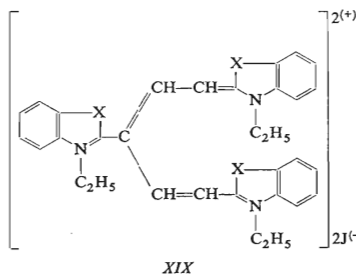
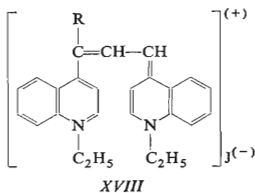
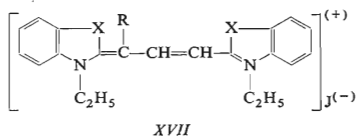
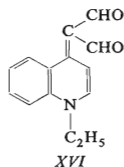
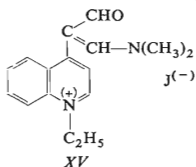
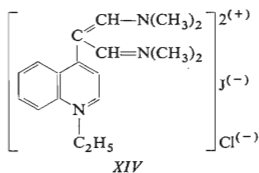


dimethylamino-2-(2-benzoxazolyl)propeniumchlorids (*III*,  $X = O$ ) aus. Seine Verseifung mit gesättigter Pottaschelösung bei Raumtemperatur ergibt  $\alpha$ -(2-Benzoxazolyl)- $\beta$ -dimethylaminoacrolein (*IV*,  $X = O$ ). Durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser oder Lösen der isolierten Verbindung *III* ( $X = O$ ) in Wasser bei Raumtemperatur scheidet sich direkt 2-Benzoxazolylmalondialdehyd (*V*,  $X = O$ ) aus. Ähnlich kann man bei der Formylierung von 2-Methylbenzeselenazol (*II*,  $X = Se$ ) vor der Verseifung des Reaktionsgemisches das Hydrochlorid des 1,3-Bis-dimethylamino-2-(2-benzeselenazolyl)propeniumchlorids (*III*,  $X = Se$ ) isolieren. Seine Zersetzung bzw. die Zersetzung des Reaktionsgemisches mit gesättigter Pottaschelösung oder Wasser ergibt 2-Benzselenazolylmalondialdehyd (*V*,  $X = Se$ ). Durch Zersetzung des durch Formylierung von 2-Methylbenzthiazol (*II*,  $X = S$ ) gewonnenen Salzes *III* ( $X = S$ ) mit Pottaschelösung oder Wasser erhält man 2-Benzthiazolylmalondialdehyd (*V*,  $X = S$ ). Ähnlich wie 2-Methylbenzthiazol und 2-Methylbenzselenazol verhält sich bei der Formylierung auch 2-Methylchinolin (*II*,  $X = CH=CH$ ). Das Reaktionsgemisch oder das isolierte Hydrochlorid des 1,3-Bis-dimethylamino-2-(2-chinoly)propeniumchlorids (*III*,  $X = CH=CH$ ) wird in gleicher Weise zu 2-Chinolymalondialdehyd (*V*,  $X = CH=CH$ ) verarbeitet. Die Formylierung von 4-Methylchinolin gestattet unter den gleichen Bedingungen eine ähnliche Isolierung der Produkte wie bei 2-Methylbenzoxazol. Das aus dem Reaktionsgemisch ausgeschiedene 1,3-Bis-dimethylamino-2-(4-chinoly)propeniumchlorid-hydrochlorid (*VI*) liefert mit gesättigter Pottaschelösung  $\alpha$ -(4-Chinonyl)- $\beta$ -dimethylaminoacrolein (*VII*) und mit 1M-NaOH bei 100°C das Natriumsalz des 4-Chinonylmalondialdehyds in der Enolform (*VIII*), aus dem sich mit verdünnter Salzsäure 4-Chinonylmalondialdehyd (*IX*) freisetzt.

Die Formylierung der quartären Salze der oben genannten cyclischen Stickstoffbasen in Dimethylformamid nimmt einen ähnlichen Verlauf. So kann man bei der Formylierung von 2-Methyl-3-äthylbenzoxazoliumjodid (*X*,  $X = O$ ) aus dem Reaktionsgemisch vor der Verseifung 1,3-Bis-dimethylamino-2-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)propeniumjodchlorid (*XI*,  $X = O$ ) isolieren, aus dem sich das erwartete 2-Diformylmethylen-3-äthylbenzoxazolin (*XIII*,  $X = O$ ) durch Hydrolyse mit Wasser gewinnen läßt. Analog liefert 2-Methyl-3-äthylbenzselenazoliumjodid (*X*,  $X = Se$ ) 1,3-Bis-dimethylamino-2-(3-äthyl-2-benzselenazolyl)propeniumjodchlorid (*XI*,  $X = Se$ ) und 2-Diformylmethylen-3-äthylbenzeselenazolin (*XIII*,  $X = Se$ ), und 2-Methyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid (*X*,  $X = S$ ) liefert 1,3-Bis-dimethylamino-2-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)propeniumjodchlorid (*XI*,  $X = S$ ) und 2-Diformylmethylen-3-äthylbenzthiazolin (*XIII*,  $X = S$ ). Das nach der Formylierung von 1-Äthyl-2-methylchinoliniumjodid (*X*,  $X = CH=CH$ ) anfallende Reaktionsgemisch oder das aus ihm isolierte 1,3-Bis-dimethylamino-2-(1-äthyl-2-chinoly)propeniumjodchlorid (*XI*,  $X = CH=CH$ ) liefert bei der Behandlung mit gesättigter Pottaschelösung bei Raumtemperatur zuerst 1-Äthyl-2-(1-formyl-2-dimethylaminovinyl)chinoliniumjodid (*XII*,  $X = CH=CH$ ), das erst in 1M-NaOH bei 100°C in 2-Diformylmethylen-1-äthyl-

dihydrochinolin (*XIII*,  $X = \text{CH}=\text{CH}$ ) übergeht. Die Formylierung von 1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodid verläuft ähnlich, und in gleicher Weise wie vorstehend kann man 1,3-Bis-dimethylamino-2-(1-äthyl-4-chinoly)propeniumjodchlorid (*XIV*), 1-Äthyl-4-(1-formyl-2-dimethylaminovinyl)chinoliniumjodid (*XV*) und 4-Diformylmethylen-1-äthylidihydrochinolin (*XVI*) erhalten. Die durch Formylierung der genannten heterocyclischen Stickstoffbasen und ihrer quartären Salze erhaltenen Propeniumsalze sind unbeständig und hygroskopisch und zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft auf 60°C. Eine Ausnahme bilden die Verbindungen *VI* und *XIV*, die beständig sind.

In Chloroform werden bei der Formylierung der genannten heterocyclischen Stickstoffbasen die gleichen Produkte wie in Dimethylformamid erhalten. Etwas andere Formylierungsprodukte liefern ihre quartären Salze in Chloroform. Aus den



Reaktionsgemischen werden nach Verseifung mit gesättigter Pottaschelösung fast in allen Fällen der grundlegende Trimethinfarbstoff *XVII* ( $X = O, Se, S, CH=CH$ ;  $R = H$ ) und *XVIII* ( $R = H$ ) und in einigen Fällen ihre  $\alpha$ -Formylderivate ( $R = CHO$ ) und die dreikernigen Farbstoffe *XIX* ( $X = O, Se, S, CH=CH$ ) und *XX* isoliert. So wird aus dem Reaktionsgemisch nach der Formylierung von 2-Methyl-3-äthylbenzoxazoliumjodid (*X*,  $X = O$ ) in Chloroform neben dem grundlegenden Farbstoff 3,3'-Diäthylloxycarbocyaninjodid (*XVII*,  $X = O$ ;  $R = H$ ) mit dem Absorptionsmaximum<sup>4</sup> bei 485 nm (in Äthanol) auch sein  $\alpha$ -Formylderivat ( $R = CHO$ ) mit dem Absorptionsmaximum bei 408 nm isoliert. 2-Methyl-3-äthylbenzosenazoliumjodid (*X*,  $X = Se$ ) liefert ausschließlich 3,3'-Diäthyl-8-formylselenocarbocyaninjodid

TABELLE I  
Propeniumsalse

Verbindung (Ausbeute, %)	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden				
		% C	% H	% Cl	% J	% N
<i>III</i> ( $X = O$ ) (82)	$C_{14}H_{19}Cl_2N_3O$ (316,2)	53,24	6,06	24,44	—	13,30
		53,07	5,90	22,21	—	13,16
<i>III</i> ( $X = Se$ ) (71)	$C_{14}H_{19}Cl_2N_3Se$ (379,2)	44,31	5,05	18,99	—	11,09
		44,08	5,13	18,76	—	10,93
<i>III</i> ( $X = S$ ) (63)	$C_{14}H_{19}Cl_2N_3S$ (332,2)	50,64	5,76	21,35	—	12,65
		50,32	5,58	21,13	—	12,47
<i>III</i> ( $X = CH=CH$ ) (87)	$C_{16}H_{21}Cl_2N_3$ (326,3)	58,95	6,49	21,75	—	12,88
		58,67	6,28	21,56	—	12,73
<i>VI</i> <sup>a</sup> (93)	$C_{16}H_{21}Cl_2N_3$ (326,3)	58,95	6,49	21,75	—	12,88
		58,88	6,38	21,62	—	12,66
<i>XI</i> ( $X = O$ ) (85)	$C_{16}H_{23}Cl_2N_3O$ (435,7)	44,10	5,32	8,13	29,12	9,64
		43,87	5,16	8,08	29,41	9,52
<i>XI</i> ( $X = Se$ ) (62)	$C_{16}H_{23}Cl_2N_3Se$ (498,7)	38,53	4,63	7,11	25,44	8,42
		38,36	4,42	6,90	25,53	8,28
<i>XI</i> ( $X = S$ ) (82)	$C_{16}H_{23}Cl_2N_3S$ (451,8)	42,53	5,13	7,84	28,08	9,30
		42,31	4,97	7,61	28,26	9,16
<i>XI</i> ( $X = CH=CH$ ) (61)	$C_{18}H_{25}Cl_2N_3$ (445,8)	48,48	5,65	7,95	28,46	9,42
		48,26	5,41	7,72	28,61	9,27
<i>XIV</i> <sup>b</sup> (92)	$C_{18}H_{25}Cl_2N_3$ (445,8)	48,48	5,65	7,95	28,46	9,42
		48,52	5,67	7,66	28,52	9,31

<sup>a</sup>Smp. 211—212°C; <sup>b</sup>Smp. 252—253°C.

(XVII, X = Se, R = CHO). Bei 2-Methyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid (X, X = S) wurde neben dem grundlegenden Farbstoff 3,3'-Diäthylthiacarbocyaninjodid (XVII,

TABELLE II

Hydrolyseprodukte der Propeniumsalsze

Salz	Produkt (Ausbeute, %)	Smp. °C	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden		
				% C	% H	% N
III (X = O)	IV (X = O) (74,8)	115–116	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (216,2)	66,72 66,69	5,61 5,78	12,97 12,76
	V (X = O) (91)	204–205	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> (189,2)	63,49 63,13	3,73 3,62	7,40 7,49
III (X = Se)	V (X = Se) (78)	202–203	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> Se <sup>d</sup> (252,1)	47,65 47,82	2,80 2,69	5,55 5,69
	V (X = S) (65)	228–229	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S <sup>b</sup> (205,2)	58,59 58,65	3,44 3,46	6,83 6,68
III (X = CH=CH)	V (X = CH=CH) (70)	201–202	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> (199,2)	72,42 72,56	4,55 4,63	7,03 7,16
	VI (69,1)	VII	132–133	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (226,3)	74,35 74,23	6,22 6,32
IX (87)		137–138	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> (199,2)	74,42 74,27	4,55 4,65	7,03 6,96
XI (X = O)	XIII (X = O) (76)	145–146	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (217,2)	66,35 66,22	5,10 5,06	6,45 6,27
	XIII (X = Se) (69,5)	141–142	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> Se (280,2)	51,44 51,58	3,95 4,11	5,55 5,41
XI (X = S)	XIII (X = S) (70,6)	127–128	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sup>c</sup> (233,3)	61,78 61,69	4,75 4,67	6,50 6,37
	XI (X = CH=CH)	XII (X = CH=CH) (70,3)	222–223	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> JN <sub>2</sub> O <sup>d</sup> (382,3)	50,27 50,16	5,01 4,92
XIII (X = CH=CH) (40,7)		186–187	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (227,3)	73,99 73,68	5,76 5,62	6,16 6,04
XIV	XV (48)	192–193	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> JN <sub>2</sub> O <sup>e</sup> (382,3)	50,27 50,24	5,01 5,06	7,33 7,24
	XVI (40)	218–219	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (227,3)	73,99 73,83	5,76 5,62	6,16 6,02

<sup>a</sup>% Se berechnet: 30,14, gefunden: 30,30; <sup>b</sup>% S berechnet: 15,63, gefunden: 15,49; <sup>c</sup>% S berechnet: 13,74, gefunden: 13,71; <sup>d</sup>% J berechnet: 33,20, gefunden: 33,08; <sup>e</sup>% J berechnet: 33,20; gefunden: 33,28.

$X = S$ ,  $R = H$ ) mit dem Absorptionsmaximum<sup>4</sup> bei 557 nm auch sein  $\alpha$ -Formylderivat ( $R = CHO$ ) mit dem Absorptionsmaximum bei 498 nm und der dreikernige Farbstoff XIX ( $X = S$ ) isoliert, der ein Maximum bei 604 nm aufweist<sup>5</sup>. 1-Äthyl-2-methylchinoliniumjodid ( $X$ ,  $X = CH=CH$ ) liefert gleichfalls ein Gemisch zweier Farbstoffe, das aus 1,1'-Diäthyl-2,2'-carbocyaninjodid (XVII,  $X = CH=CH$ ,  $R = H$ ) mit dem Absorptionsmaximum<sup>4</sup> bei 604 nm und einem dreikernigen Farbstoff vom Neocyanintypus (XIX,  $X = CH=CH$ ) mit dem Absorptionsmaximum bei 660 nm besteht. 1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodid liefert unter diesen Bedingungen ausschließlich Neocyanin (XX) mit dem Absorptionsmaximum<sup>6</sup> bei 775 nm.

Die Bildung der betreffenden Trimethinfarbstoffe bei der Formylierung der quartären Salze der heterocyclischen Stickstoffbasen in Chloroform kann man dadurch erklären, daß die primären Formylierungsprodukte mit dem unreaktierten quartären Salz reagieren. Wenn das primäre Formylierungsprodukt in die erste Stufe reagiert, z.B. 2- $\beta$ -Dimethylaminovinyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid mit noch unreaktiertem 2-Methyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid ( $X$ ,  $X = S$ ), so entsteht der Trimethinfarbstoff XVII ( $X = S$ ,  $R = H$ ). Findet aber unter den gleichen Bedingungen Reaktion des Formylierungsproduktes in die zweite Stufe statt, d.i. Reaktion des Propeniumsalses XI ( $X = S$ ) mit dem unreaktierten quartären Salz X ( $X = S$ ), so kann entweder der dreikernige Farbstoff XIX ( $X = S$ ) oder das  $\alpha$ -Formylderivat des Farbstoffes XVII ( $R = CHO$ ,  $X = S$ ) entstehen. Im ersten Fall reagieren mit dem Propeniumsals zwei Moleküle unreaktiertes quartäres Salz, hingegen im zweiten Fall nur ein Molekül. Ähnlich ist dies auch in anderen Fällen. Die Bildung dieser Produkte in Chloroform wird wahrscheinlich durch die gegenüber Dimethylformamid kleinere Polarität bedingt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunktangaben sind nicht korrigiert.

Propeniumsalses III ( $X = O$ , Se, S,  $CH=CH$ ), VI, XI ( $X = O$ , Se, S,  $CH=CH$ ) und XIV

0,1 mol der Base oder ihres quartären Salzes in 100 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 0,3 mol Dimethylchlormethylenammoniumchlorid (I) in 75 ml Dimethylformamid und erhitzt dann das Gemisch 6 Stunden auf 60°C. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0°C wird das abgeschiedene Propeniumsals abfiltriert, mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Die so erhaltenen Produkte sind verhältnismäßig rein und entsprechen in dieser Hinsicht den Anforderungen für die weitere Verarbeitung. Die Ausbeuten und Analysen der Propeniumsalses sind in Tabelle I zusammengestellt.

a) *Hydrolyse mit gesättigter Pottaschelösung*: Das nach dem vorstehenden Verfahren aus der heterocyclischen Base oder ihrem quartären Salz, dem Formylierungsmittel I und Dimethylformamid erhaltene Reaktionsgemisch oder isolierte Propeniumsals wird zu einer Lösung von 15,1 g Pottasche in 30 ml Wasser gefügt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgeschiedenen anorganischen Salzen werden abfiltriert, das Filtrat fast zur Trockene eingengt und die ausgeschiedene Substanz aus Methanol umkristallisiert. In dieser Weise werden die Verbindungen IV ( $X = O$ ), V ( $X = O$ , Se, S,  $CH=CH$ ), VII, XII ( $X = CH=CH$ ) und XV erhalten.

*Hydrolyse mit Wasser*: Das isolierte Propeniumsals oder Reaktionsgemisch wird annähernd im gleichen Wasservolumen gelöst und das aus der Lösung allmählich ausgeschiedene Produkt

TABELLE III

Bei der Formylierung quartärer Salze heterocyclischer Stickstoffbasen in Chloroform gebildete Farbstoffe

Salz	Farbstoff	Smp., °C (Ausbeute, %)	$\lambda_{\max}$ nm	Formel (Mol. - Gew.)	Berechnet/Gefunden			
					% C	% H	% J	% N
X (X = O)	XVII (X = O; R = CHO)	212–213 (22,5)	408	$C_{22}H_{21}JN_2O_3$ (488,3)	54,14	4,33	26,00	5,74
	XVII (X = O; R = H)	275–276 (41,0)	485	$C_{21}H_{21}JN_2O_2$ (460,3)	54,82	4,60	27,58	6,09
X (X = Se)	XVII (X = Se; R = CHO)	257–258 (32,0)	515	$C_{22}H_{21}JN_2OSe_2$ (614,2)	43,03	3,44	20,66	4,56
	XVII (X = S; R = CHO)	237–238 (22,5)	498	$C_{22}H_{21}JN_2OS_2$ (520,5)	50,80	4,07	24,34	5,38
X (X = S)	XVII (X = S; R = H)	213–214 (42,7)	557	$C_{21}H_{21}JN_2S_2$ (492,4)	51,47	4,32	25,80	5,70
	XIX (X = S)	241–242 (5,1)	603	$C_{32}H_{31}J_2N_3S_3$ (807,6)	51,55	4,18	25,95	5,57
	XVII (X = CH=CH)	287–288 (32,0)	605	$C_{23}H_{25}JN_2$ (480,4)	47,62	3,87	31,45	5,20
X (X = CH=CH)	XIX (X = CH=CH)	203–204 (5,4)	657	$C_{38}H_{37}J_2N_3$ (789,6)	47,48	3,63	31,61	5,02
	XX	277–278 (41,0)	775	$C_{38}H_{37}J_2N_3$ (789,6)	62,54	5,25	26,46	5,83
					62,42	5,14	26,51	5,72
					57,47	4,72	32,12	5,31
					57,48	4,66	32,16	5,13
					57,77	4,72	32,12	5,31
					57,59	4,68	32,11	5,19

\*1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodid.



aus Methanol umkristallisiert. In dieser Weise lassen sich die Verbindungen *V* ( $X = O, Se, S, CH=CH$ ) und *XIII* ( $X = O, Se, S$ ) gewinnen.

*Hydrolyse* mit 1*M*-NaOH: Das isolierte Propeniumsalsalz wird in einer Lösung von 1,6 g NaOH in 30 ml Wasser gelöst und 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Dann wird im Vakuum eingengt, der Eindampfrückstand in 200 ml Methanol gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Mittels dieses Hydrolyseverfahrens kann man die Verbindungen *IX*, *XIII* und *XIV* erhalten. Die Ausbeuten und Analysen der Hydrolyseprodukte sind in Tabelle II aufgeführt.

Formylierung der quartären Salze *X* ( $X = O, Se, S, CH=CH$ ) und des 1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodids in Chloroform

Zu einer Lösung von 0,01 mol des quartären Salzes in 50 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur 0,02 mol Formylierungsmittel *I* in 50 ml Chloroform zugefügt und das Gemisch 6 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Pottaschelösung (10 g  $K_2CO_3$  in 15 ml Wasser) versetzt, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die unlöslichen Farbstoffe abfiltriert, mit Äther-Aceton-Mischung (1 : 1) gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wird mit Äthanol (1 : 100) aufgeköcht, die ungelösten  $\alpha$ -Formylderivate in der Hitze abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Die Carbocyaninfarbstoffe *XVII* ( $X = O, Se, S, CH=CH; R = H$ ) werden von den dreikernigen Farbstoffen *XIX* ( $X = O, Se, S, CH=CH$ ) und *XX* aus dem äthanolischen Filtrat an einer Aluminiumoxid-Säule getrennt, und es wird der spektrale Absorptionsverlauf in Methanol bestimmt. Die Analysen der einzelnen durch Formylierung der quartären Salze gebildeten Farbstoffe sind in Tabelle III aufgeführt.

#### LITERATUR

1. Arnold Z.: diese Zeitschrift 28, 863 (1963).
2. Brederick H.: Angew. Chem. 75, 1102 (1963).
3. Arnold Z.: diese Zeitschrift 24, 4048 (1959); Chem. listy 52, 2013 (1958).
4. Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1923, 123.
5. Hamer F. M., Rathbone R. J., Winton B. S.: J. Chem. Soc. 1947, 1434.
6. Hamer F. M.: *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, S. 631. Interscience, London 1964.

Übersetzt von M. Wichsová.

