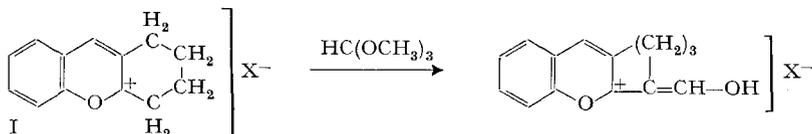


210. Über 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrylo-cyanine I

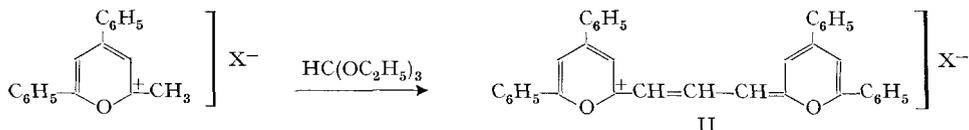
von Hans-Dieter Kirner¹⁾ und Robert Wizinger

(4. VIII. 61)

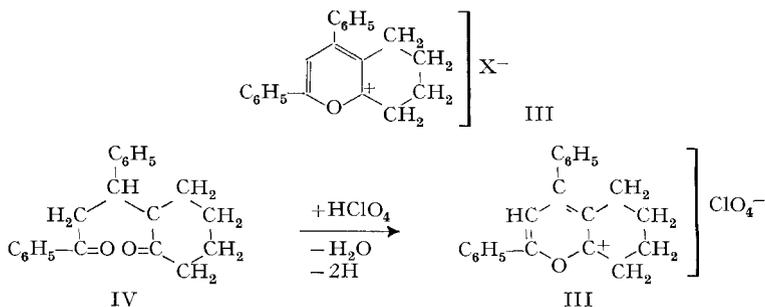
2-Methyl-benzopyryliumsalz liefert bei der Kondensation mit Orthoameisensäure-ester das entsprechende Trimethin. Dagegen bleibt beim Tetrahydroxanthyliumsalz, welches sich vom 2-Methyl-benzopyryliumsalz durch Einführung eines Ringschlusses zwischen der Methylgruppe und dem β -C-Atom ableitet, die Kondensation zunächst bei der Stufe 1:1, also der ω -Aldehydstufe stehen (vgl. S. 1708, Mitteilung von STEVENS & WIZINGER):



Wie aus 2-Methyl-benzopyryliumsalz erhielten RIESTER & WIZINGER auch aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz sofort das symmetrische Trimethin II²⁾.



Nun interessierte uns die Frage, ob beim 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz die Einführung des Ringschlusses zwischen Methylgruppe und β -C-Atom zum 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyryliumsalz (III) auch bewirkt, dass sich der ω -Aldehyd leicht fassen lässt und ob dieser sich weiter zum symmetrischen Cyanin kondensieren lässt oder nicht.



Das Pyryliumsalz III ist schon im Jahre 1933 von ALLEN & SALLANS³⁾ dargestellt worden durch Anlagerung von Cyclohexanon an Chalkon in alkalischer Lösung

¹⁾ H. D. KIRNER, Diss. Basel 1958.

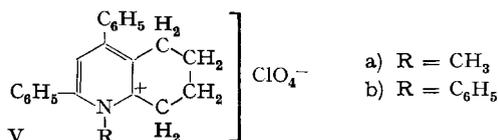
²⁾ O. RIESTER, Diss., Bonn 1937.

³⁾ C. F. H. ALLEN & H. R. SALLANS, Canadian J. Research 9, 574 (1933).

zu 2-(Phenazyyl-benzyl)-cyclohexanon (IV) und anschliessendem Ringschluss in saurer Lösung unter selbsttätiger Dehydrierung. Die Ausbeute betrug 20%.

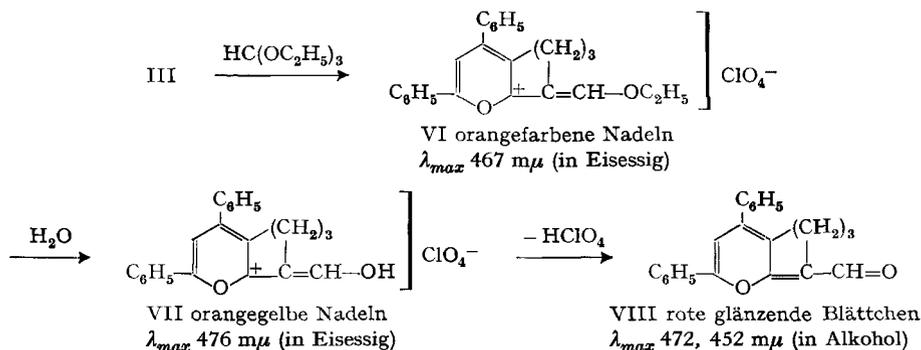
Wir haben gefunden, dass sich die Synthese in einem Arbeitsgang durchführen lässt. Die ätherische Lösung von Cyclohexanon und Chalkon wird mit Überchlorsäure und dann tropfenweise mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt als zur Bindung des Wassers nötig ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Pyryliumsalz in orangefelben Kriställchen aus. Die Ausbeute beträgt immerhin 40%.

Wie andere Pyryliumsalze ohne anellierten Benzolring lässt sich auch dieses Pyryliumsalz mit primären Aminen in Pyridiniumsalze überführen. Durch Umsatz mit Methylamin bzw. Anilin erhielten wir die beiden Diphenyl-tetrahydrochinoliniumsalze Va und b. Auch bei Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat



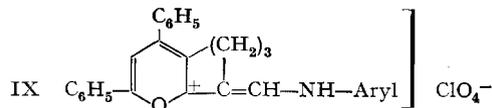
gelang es nicht, diese beiden Salze mit aromatischen Aldehyden zur Kondensation zu bringen, während dies beim 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridiniumsalz noch möglich ist. Der Ringschluss mit der Trimethylenbrücke setzt also die Kondensationsfähigkeit der α -ständigen CH_2 -Gruppe herab.

Dies ist auch beim 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz III der Fall. Während nämlich das Tetrahydroxanthyliumsalz I sich mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung kondensiert, ist hier zur Einleitung der Reaktion Erhitzung auf 80–100° erforderlich. Beim Erkalten scheidet sich orangefarbene Kristalle aus. Der symmetrische Cyaninfarbstoff müsste ganz wesentlich tieferfarbig sein, wahrscheinlich grün, wie das ähnlich gebaute Pyrylocyanin II. Die Kondensation ist also auch auf der Stufe 1:1 stehengeblieben. Die Analyse zeigt, dass das Salz des Äthyläthers der Enolform des ω -Aldehyds, das 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VI) vorliegt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch kurzes Erhitzen in 80-proz. Essigsäure bei Gegenwart von wenig Überchlorsäure findet Verseifung zum Hydroxymethylenkörper VII statt. Sowohl aus VI wie aus VII lässt sich mit Soda in Alkohol (96-proz.) der freie Aldehyd VIII isolieren. Während ω -Aldehyde

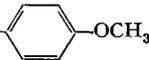
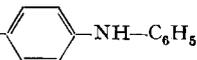


im allgemeinen schlecht kristallisieren, wird dieser aus Alkohol oder Ligroin in hübschen Kriställchen erhalten.

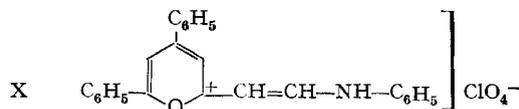
Das Äthoxymethylensalz kondensiert sich sehr leicht mit primären und sekundären Aminen. Farbentheoretisch interessant sind vor allem die Umsetzungsprodukte mit primären aromatischen Aminen des Typus IX:



Über die subjektiven Farbtöne und Absorptionsmaxima einiger dieser Produkte in Eisessiglösung unterrichtet folgende kleine Tabelle:

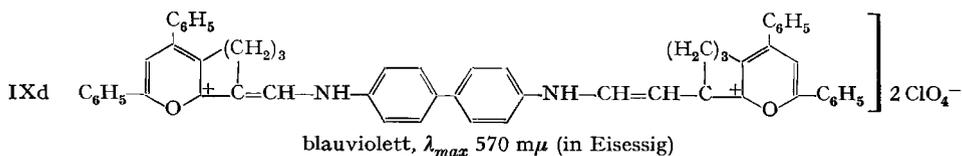
	—Aryl	Farbton	λ_{max} in $m\mu$
IXa	—NH— 	rotviolett	547
IXb	—NH—  —OCH ₃	violett	557
IXc	—NH—  —NH—C ₆ H ₅	blau	580

Das ω -Aldehydanilsalz (X)⁴⁾ aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz löst sich in Eisessig blaurot, das Maximum liegt bei 520 $m\mu$. Es unterscheidet sich von IXa



durch das Fehlen der Trimethylenbrücke. Diese hat demnach in diesem Falle einen bathochromen Effekt von 27 $m\mu$ zur Folge.

Mit Benzidin bildet sich das sehr schwer lösliche Disalz IX d.



Gegenüber dem häftigen Monosalz IX a ist das Maximum um 23 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Es handelt sich hier um das gleiche Phänomen wie beim Übergang von einem Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin zu einem solchen aus tetrazotiertem Benzidin. Die freien Arylaldimide, welche aus den Salzen IX a–d durch Behandeln mit Soda in alkoholischer Suspension erhalten werden können, sind wesentlich heller farbig. Sie sind nur orange bis rotorange.

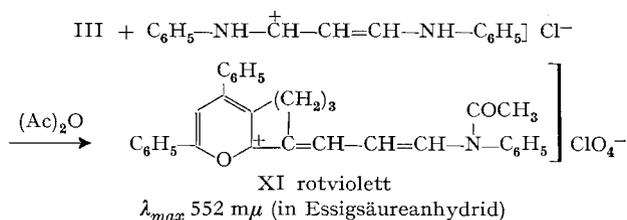
Der neue ω -Aldehyd, sein Perchlorat, das Anilidsalz und besonders leicht das Äthoxysalz VI lassen sich mit zahlreichen Methylcarbeniumsalzen und Verbindungen mit aktiver Methylengruppe zur Kondensation bringen zu unsymmetrischen

4) R. WIZINGER, unveröffentlicht.

Cyaninen und Carbomerocyaninen. Hierüber soll in einer besonderen Mitteilung berichtet werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass uns die Kondensation mit dem Ausgangspyryliumsalz, dem 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat III zum symmetrischen Cyanin unter den üblichen Bedingungen nicht gelungen ist. Ob unter anderen Bedingungen die Kondensation nicht doch möglich ist, bleibt abzuwarten. Auf jeden Fall treffen wir hier die gleichen Verhältnisse an wie bei den ω -Aldehyden aus Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz (s. Mitteilung STEVENS & WIZINGER, S. 1711).

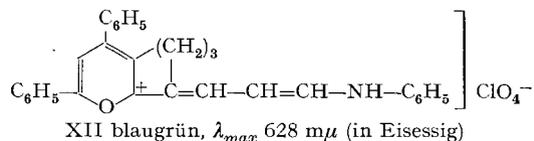
Nunmehr untersuchten wir die Kondensation unseres Tetrahydrobenzopyryliumsalzes mit Malondialdehyddianilidsalz und Glutaconaldehyddianilidsalz. Es ergab sich, dass in beiden Fällen die Reaktion ebenfalls auf der Stufe 1:1 stehen bleibt.

Erwärmt man das Pyryliumsalz III mit Malondialdehyddianilidsalz in Essigsäureanhydrid so tritt rasch eine intensiv rotviolette Färbung auf. Diese ist zurückzuführen auf die Bildung des N-Acetylanilidsalzes des Dienaldehyds XI:



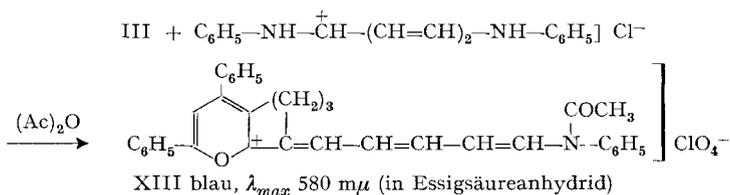
Es lässt sich aus der Reaktionslösung mit Äther ausfällen. Die Neigung zur Verharzung ist aber so gross, dass völlige Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang. Für die Synthese der später zu besprechenden unsymmetrischen Triencyanine und Dicarbomerocyanine ist das Rohprodukt aber durchaus brauchbar.

Durch Umsatz mit Anilin in Chloroform erfolgt Austausch der Acetanilidgruppe gegen die Phenylaminogruppe zu XII:

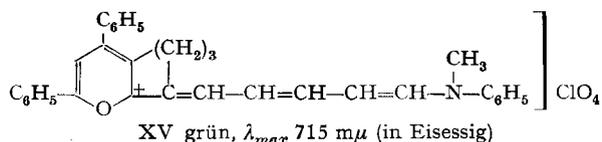
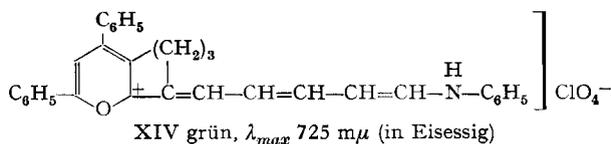


Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Nitromethan + Äther konnte dieses Dienaldehyddianilidsalz analysenrein erhalten werden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich rasch das rotviolette Acetylderivat zurück. Dieses kondensiert sich wesentlich leichter als das freie Anilid.

Mit Glutaconaldehyddianilid-hydrochlorid wird ganz analog das Acetanilidderivat XIII eines Trienaldehyds erhalten:



Mit Anilin lässt es sich leicht in das entsprechende Anilid XIV umwandeln, wobei Farbvertiefung von blau nach grün eintritt. Auch hier ist die Reinigung des Acetyl-derivates schwer durchführbar, dagegen lässt sich das Anilid in analysenreiner Form fassen.



Mit Hilfe des ZINCKE'schen Aldehyds (ϵ -Phenylmethylaminopentadienal) haben wir noch das Methylphenylamid XV des Trienaldehyds dargestellt. Bei der thermischen Empfindlichkeit des Produktes sind die Ausbeuten nur mässig, doch gelang die völlige Reinigung. Das Absorptionsmaximum des Methylphenylamids liegt bei um 10 m μ kürzeren Wellen als dasjenige des Phenylamids. Es kommt hier erneut zum Ausdruck, dass die Methylphenylaminogruppe weniger stark bathochrom wirkt als die Phenylaminogruppe, eine Tatsache, die vielfach noch nicht in das Bewusstsein der Farbenchemiker eingedrungen ist.

Bemerkenswert ist die Grösse der Vinylensprünge bei den Anilidsalzen IXa, XII, XIV. Sie erreichen mit den Werten 81 m μ und 97 m μ nahezu den als normal angesehenen Wert 100 m μ bei den symmetrischen Cyaninfarbstoffen.

Alle Versuche die Derivate des Trienaldehyds mit dem Ausgangspyryliumsalz III zum symmetrischen Tetraencyanin zu kondensieren, misslangen. Auch mit dem sehr reaktionsfreudigen α -Methyl-benzopyryliumsalz und dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz liess sich die Kondensation nicht erzwingen. Erneut stehen wir vor der sehr merkwürdigen Tatsache, dass man in der Reihe der Dipyrylomeithine mit α, α -ständiger Methinkette bisher nicht über die Dienstufe (Trimethine) hinausgekommen ist, während die Darstellung höherer Dipyrylomeithine mit γ, γ -ständiger Methinkette mindestens bis zur Tetraenstufe (Heptamethine) keine besonderen Schwierigkeiten bereitet hat²⁾. Mit einigen anderen Methylcarbeniumsalzen und mit Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe gelang die Kondensation. Hierüber soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil

2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzopyrylium-perchlorat (III). 69 g Chalkon in 275 ml Äther lösen und unter Rühren und guter Kühlung 70 g Überchlorsäure (70-proz.) zugeben. Im Laufe von 1/2 Std. unter gutem Kühlen und stetem Rühren 220 ml Essigsäureanhydrid zutropfen lassen. Nach Abklingen der Erwärmung 35 g Cyclohexanon zugeben und noch 2 Std. weiterführen. Pyryliumsalz abfiltrieren. Auswaschen mit Eisessig und mit Äther. Ausbeute rund 50 g. Rohprodukt ist für die meisten präparativen Zwecke verwendbar. Völlige Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Orangegelbe kleine Nadeln, Smp. 209–211° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid mit blassgelber Farbe und blauer Fluoreszenz. λ_{max} 368 m μ (in Eisessig).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Cl}$ (386,8) Ber. C 65,19 H 4,95% Gef. C 65,26 H 5,03%

1-Methyl-2,4-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-perchlorat (Va). 2 g III in 25 ml Äthanol suspendieren, zum beginnenden Sieden erhitzen, 0,65 g 33-proz. wässrige Methylaminlösung zugeben. Noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen, dann 0,5 ml Überchlorsäure (70-proz.) vorsichtig zutropfen lassen. Nach dem Erkalten auskristallisiertes Umsetzungsprodukt zur Abtrennung von harzartigen Verunreinigungen in 500 ml heissem Wasser lösen. Zur filtrierten Lösung 3 ml Überchlorsäure (70-proz.) fügen. Beim Erkalten Abscheidung nur noch schwach gelblicher Kristalle. Völlige Reinigung durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol. Farblose Prismen, Smp. 141° (Zers.). Mässig löslich in heissem Wasser. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton. λ_{max} 292 m μ (in Äthanol).

$C_{22}H_{22}O_4NCl$ (385,8) Ber. C 66,08 H 5,54% Gef. C 66,34 H 5,39%

1,2,4-Triphenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolinium-perchlorat (Vb). 2 g Pyryliumsalz III mit 0,5 g Anilin in 25 ml Alkohol 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Nach 24 Std. Rohprodukt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen 70-proz. Überchlorsäure reinigen. Farblose würfelförmige Kristalle. Smp. 218–219° (Zers.). Etwas löslich in heissem Wasser. Löslich in Eisessig, Äthanol, Aceton. λ_{max} 396 m μ (in Äthanol).

$C_{27}H_{24}O_4NCl$ (461,9) Ber. C 70,20 H 5,24% Gef. C 70,19 H 5,39%

8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VI). Zu einer heissen Lösung von 7,73 g III in 50 ml Essigsäureanhydrid 4 g Orthoameisensäure-äthylester geben und kurz zum Sieden erhitzen: Farbumschlag nach orange. Nach einigen Std. kristallinen Brei absaugen, mit Eisessig und dann mit Äther waschen. Rohausbeute nahezu quantitativ. Rohprodukt für die meisten präparativen Zwecke verwendbar. Völlige Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig. Orangefarbene Nadeln, Smp. 220° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Lösungs-farbe orange mit intensiv grüner Fluoreszenz. λ_{max} 467 m μ (in Eisessig).

$C_{24}H_{23}O_6Cl$ (442,9) Ber. C 64,93 H 5,23% Gef. C 64,67 H 5,23%

8-Hydroxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (VII). 1,0 g VI in 20 ml Essigsäure (80-proz.) unter Zusatz von 2 Tropfen 70-proz. Überchlorsäure 15 Min. zum Sieden erhitzen. Hydroxymethylenkörper kristallisiert beim Erkalten aus. Aus Eisessig gelborange-farbene Nadeln, Smp. 237° (Zers.). Lösung in Alkohol, Aceton, Eisessig gelborange mit gelbgrüner Fluoreszenz. λ_{max} 476 m μ (in Eisessig).

$C_{22}H_{19}O_6Cl$ (414,8) Ber. C 63,70 H 4,62% Gef. C 63,72 H 4,60%

2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylo-8- ω -aldehyd (VIII). Suspension von 4,5 g VI in 50 ml Äthanol mit 1,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat 15 Min. unter Rückfluss erhitzen. Lösung noch heiss abfiltrieren, Rückstand zweimal mit je 10 ml heissem Alkohol extrahieren. Vereinigte Filtrate zum Sieden erhitzen, vorsichtig mit Wasser versetzen bis zur eben bleibenden Trübung und 4 Std. zur Kristallisation stehenlassen. Aus Alkohol oder Ligroin rote Kristallnadeln mit grünlichem Oberflächenglanz, Smp. 153° (Zers.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Lösungs-farbe orange. λ_{max} 472, 452 m μ (in Alkohol).

$C_{22}H_{18}O_2$ (284,4) Ber. C 84,05 H 5,87% Gef. C 84,17 H 5,83%

8-Arylidomethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorate IX. – a) Anilid IX a. Suspension von 1,0 g VI in 60 ml Äthanol mit Gemisch von 0,25 g Anilin und 10 ml Äthanol versetzen. Anilid X a fällt nach kurzem Aufkochen praktisch quantitativ aus. Mit Alkohol gründlich auswaschen, trocknen. Aus Eisessig messingglänzende Nadeln, Smp. 236° (Zers.). Schwer löslich in Äthanol. Lösung in Eisessig rotviolett, in Pyridin blaurot. λ_{max} 547 m μ (in Eisessig).

$C_{28}H_{24}O_5NCl$ (489,9) Ber. C 68,63 H 4,94% Gef. C 68,46 H 5,03%

b) p-Anisidid IX b. Analog a) aus 1 g VI und 0,3 g p-Anisidin. 2 Tage bei Raumtemperatur stehenlassen. Umkristallisieren wie bei a). Goldglänzende Blättchen, Smp. 241° (Zers.). Lösung in Eisessig violett, in Pyridin rotviolett. λ_{max} 557 m μ (in Eisessig).

$C_{29}H_{26}O_6NCl$ (519,9) Ber. C 66,98 H 5,06% Gef. C 66,80 H 5,09%

c) p-Phenylaminoanilid IX c. Suspension von 1,0 g VII in 100 ml Äthanol und 0,5 g frisch sublimiertem p-Aminodiphenylamin kurz zum Sieden erhitzen. Die Lösung wird erst blau, dann schmutzig braun (Oxydation eines Teils des Amins). Rohprodukt in Soxhlet-Apparatur solange mit Äthanol extrahieren, bis ablaufende Lösung klar blau geworden ist. Dann weiter mit Aceton extrahieren. Phenylaminoanilid scheidet sich in violettglänzenden Nadeln ab. Smp. 250°

(Zers.). Schwerer löslich als IX a und IX b. Lösungsfarbe in Eisessig und Pyridin blau. λ_{max} 583 m μ (in Eisessig).

$C_{34}H_{29}O_5N_2Cl$ (581,0) Ber. C 70,28 H 5,03% Gef. C 70,66 H 5,25%

d) Benzidid IX d. Analog a) aus 1,0 g VI und 0,46 g Benzidin in 80 ml Äthanol. Reinigung wie bei c). Violettglänzende Kriställchen; bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich. Lösungsfarbe in Eisessig blaviolett, in Pyridin violett. λ_{max} 570 m μ (in Eisessig).

$C_{56}H_{46}O_{10}N_2Cl_2$ (977,8) Ber. C 68,78 H 4,74% Gef. C 68,68 H 5,03%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-(acetanilido)]-trimethincyanin-perchlorat (XI). 7,85 g III und 5,15 g Malondialdehyd-dianilid-hydrochlorid in 50 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten violettrote Lösung mit 150 ml Äther versetzen und 12 Std. stehenlassen. Rohprodukt, ölig, wird nach mehrmaligem Verreiben mit Äther fest. Produkt für die Weiterverarbeitung genügend rein (weitere Reinigung durch Umkristallisieren gelang nicht): Braunschwarzes Pulver. Lösung in Eisessig und Pyridin violettrot. λ_{max} 552 m μ (in Essigsäureanhydrid).

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-anilido]-trimethincyanin-perchlorat (XII). 1,15 g XI in 30 ml Chloroform in der Wärme lösen, filtrieren, 0,2 g Anilin zugeben, kurz zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten intensiv blaugrüne Lösung mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff versetzen. Rohprodukt absaugen, einige Male mit Eisessig und dann mit Äther waschen. Zur völligen Reinigung in Nitromethan lösen und die Lösung vorsichtig mit dem 4-fachen Volumen absoluten Äthers überschichten. Prismatische Nadelchen mit blauem metallischem Oberflächenglanz, Smp. 235° (Zers.). Lösung in Eisessig blaugrün, in Pyridin stumpf grünblau. λ_{max} 628 m μ (in Eisessig).

$C_{30}H_{26}O_5NCl$ (515,9) Ber. C 69,83 H 5,08% Gef. C 69,37 H 5,16%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-(acetanilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XIII). 7,85 g III und 5,70 g Glutaconaldehyd-dianilid-hydrochlorid in 50 ml Essigsäureanhydrid 10 Min. lang zum Sieden erhitzen. Farbumschlag über violett nach blau. Nach dem Erkalten Kondensationsprodukt mit Äther ausfällen, absaugen, mit Eisessig und dann mit Äther auswaschen. Zur Weiterverarbeitung genügend rein. Blauschwarzes kristallines Pulver. Lösung in Eisessig und in Pyridin rein blau. λ_{max} 580 m μ (in Essigsäureanhydrid).

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-(anilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XIV). 1,2 g XIII in 40 ml Chloroform in der Wärme lösen, filtrieren, 0,2 g Anilin zugeben und kurz zum Sieden erhitzen. Sobald Lösung olivgrün geworden ist, erkalten lassen. Mikrokristallines Rohprodukt absaugen, mit Äther gründlich waschen, trocknen, vorsichtig aus Nitromethan umkristallisieren. Metallisch dunkelgrün glänzende Kristalle, Smp. 202° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin rein grün. In Essigsäureanhydrid erfolgt in der Hitze Acetylierung unter Farbumschlag von grün nach rein blau. λ_{max} 725 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ (542,0) Ber. C 71,04 H 5,22% Gef. C 71,30 H 5,12%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-(N-methylanilido)]-pentamethincyanin-perchlorat (XV). 0,95 g III und 0,47 g ϵ -Phenylmethylaminopentadienal 15 Min. in 10 ml Essigsäureanhydrid auf 100–110° erhitzen. Nach dem Erkalten ausgeschiedenes Kondensationsprodukt abfiltrieren, mit Eisessig und mit Äther auswaschen. Nach dem Trocknen vorsichtig aus Nitromethan umkristallisieren. Metallisch dunkelgrün glänzende Kristalle, Smp. 227° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin rein grün. λ_{max} 715 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{30}O_5NCl$ (556,0) Ber. C 71,28 H 5,44% Gef. C 71,43 H 5,66%

ZUSAMMENFASSUNG

Beim 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat erfolgt sowohl mit Orthoameisensäureester, wie mit Malondialdehyd-dianilid-hydrochlorid, Glutaconaldehyd-dianilid-hydrochlorid und mit ZINCKE'schem Aldehyd Kondensation nur im Verhältnis 1:1; sie bleibt also auf der ω -Aldehydstufe stehen. Kondensation im Verhältnis 1:2, zu symmetrischen Pyrylocyaninen, konnte unter den angewandten Bedingungen nicht beobachtet werden.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel