

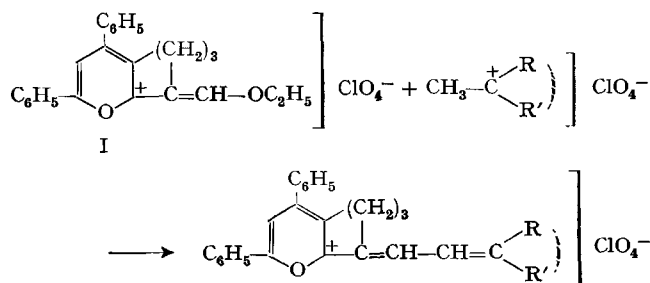
211. Über 2,4-Diphenyl-5, 6, 7, 8-tetrahydrobenzopyrilo-cyanine II Unsymmetrische Cyanine

von Hans-Dieter Kirner und Robert Wizinger

(4. VIII. 61)

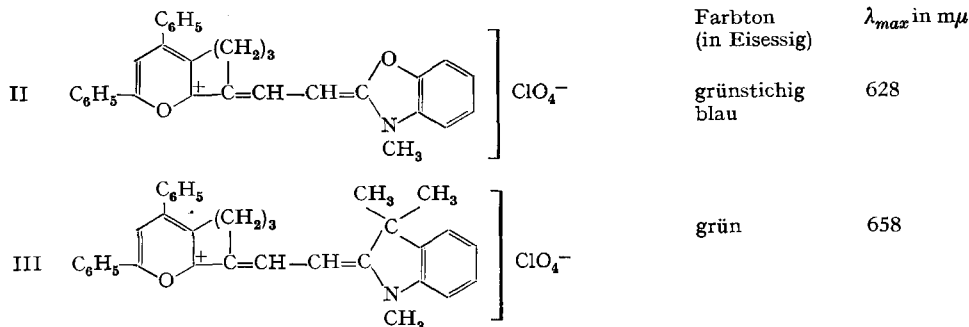
In Abhandlung¹⁾ wurde mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester, Malondialdehyd-dianilidsalz und Glutaconaldehyd-dianilidsalz auf 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat nicht Kondensation im Verhältnis 2:1 stattfindet, sondern dass die Reaktion bei der Stufe 1:1 stehenbleibt, d. h. bei Derivaten von ω -Aldehyden.

Mit Hilfe dieser ω -Aldehydderivate lassen sich nun durch Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen neuartige unsymmetrische Pyrylocyanine darstellen. Die Kondensationen mit dem aus dem Pyryliumsalz und Orthoameisensäureester bequem erhältlichen 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat (I) führen nach folgendem Schema zu Diencyaninen:

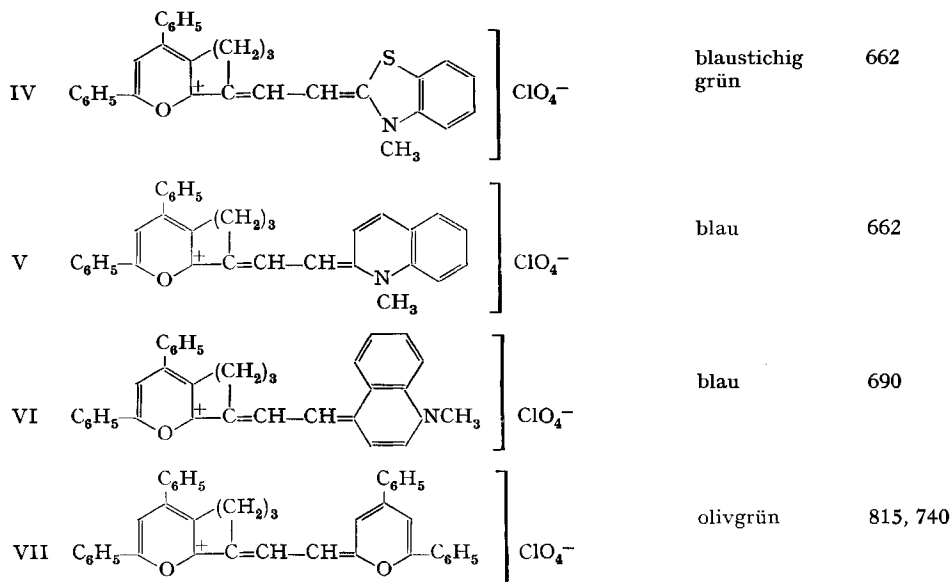


R, R' = evtl. ringförmig verknüpfte Gruppen mit basizitätsverstärkender Wirkung

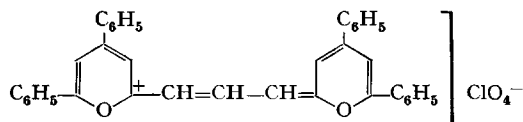
Die Reaktionen gehen im allgemeinen in Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid rasch vor sich. In einigen Fällen ist Zusatz von etwas Pyridin zweckmässig. Wir haben einstweilen folgende Farbsalze dargestellt:



¹⁾ Helv. 44, 1766 (1961).



Besonders hervorgehoben sei, dass die Kondensation mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz leicht durchführbar ist, während sie mit dem nahverwandten 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz nicht mehr gelingt. Auf diesen merkwürdigen Umstand wurde bereits in der ersten Abhandlung kurz hingewiesen. Das Dipyrrolycyanin VII unterscheidet sich vom symmetrischen Dipyrrolycyanin VIII durch die Trimethylenbrücke zwischen der α -ständigen Methylengruppe und dem β -C-Atom. Sie bewirkt einen bathochromen Effekt von rund 15 $m\mu$.



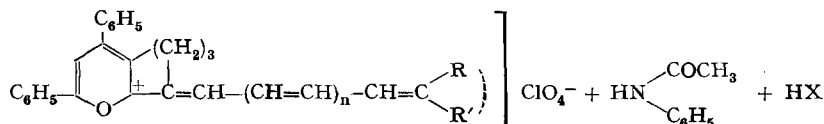
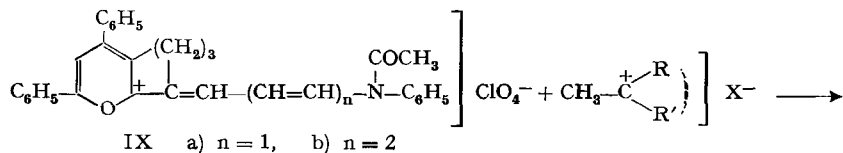
VIII grün, λ_{max} 800, 725 $m\mu$ (in Eisessig)²⁾

Die relativ breiten Absorptionsbanden der Farbsalze II–VI weisen vor und nach dem Maximum eine Schulter auf, in der sich je ein weiteres schwächeres Maximum verbirgt.

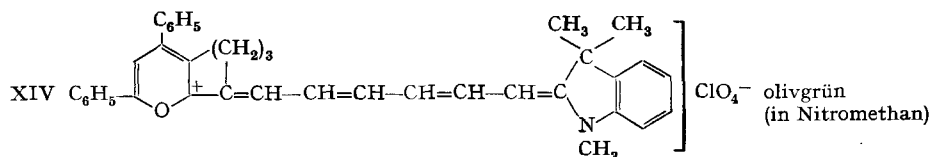
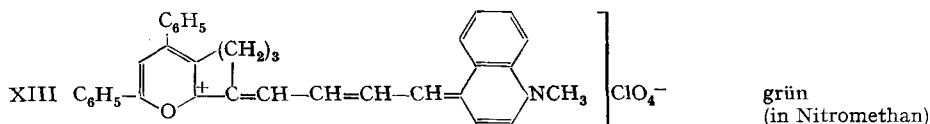
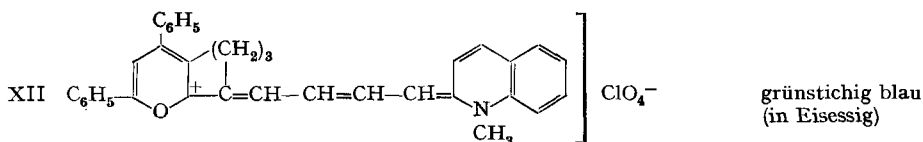
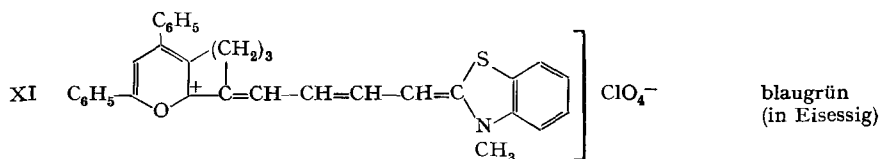
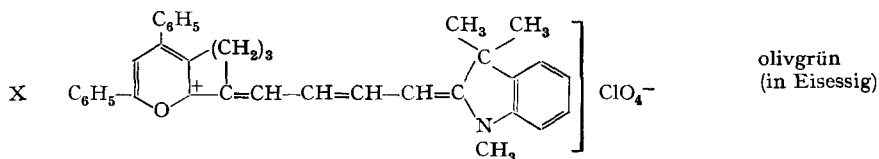
Die aus dem 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz und den Hydrochloriden der Dianilide des Malondialdehyds und Glutaconaldehyds in Essigsäureanhydrid erhältlichen Acetanilidsalze der höheren ω -Aldehyde, IX a, b, führen bei der Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen zu unsymmetrischen Pyrylo-trien- und tetraen-cyaninen.

Die Trien-cyanine aus IX a lassen sich noch in Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid-Pyridin in der Siedehitze darstellen. Längeres Erhitzen ist allerdings zu vermeiden. Auch empfiehlt sich vorsichtiges Umkristallisieren aus Nitromethan, evtl. unter nachträglichem Zusatz von Äther. Lediglich das weniger empfindliche

²⁾ O. RIESTER, Diss. Bonn 1937.



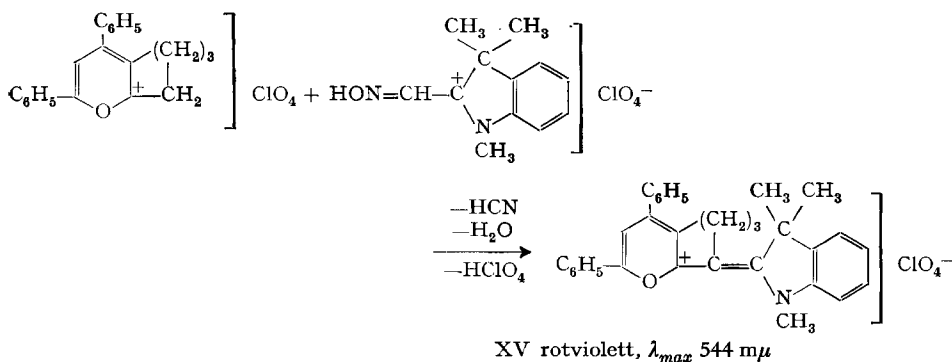
Farbsalz aus FISCHER'scher Methylenbase kann aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden. Die Darstellung der unsymmetrischen Tetraencyanine gestaltet sich wegen der thermischen Empfindlichkeit dieser Produkte schon ziemlich schwierig. Man arbeitet zweckmässig in einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Pyridin bei höchstens 70°. Die Schwerlöslichkeit und Hitzeempfindlichkeit erschwert auch das Umkristallisieren. Von den von uns dargestellten Trien- und Tetraencyaninen seien einstweilen nur angeführt:



Bei der Messung der Transparenz an Lösungen nicht genau bestimmten Gehaltes ergab sich ein sehr eigenartiges Bild. Die Kurven sind noch wesentlich breiter geworden als bei den Diencyaninen, und zwar in ganz besonderem Masse bei den Tetraen-

cyaninen. Die oben aufgeführten Triencyanine zeigen je ein Hauptmaximum zwischen rund 715 und 750 $m\mu$. Nach längeren Wellen sinken die Kurven langsam ab und sind erst bei rund 900–950 $m\mu$ abgeklungen. In der Gegend von etwa 780–820 $m\mu$ ist meist eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter vorhanden. Bei den wenigen analysenrein gefassten Tetraencyaninen erstreckt sich die Absorption bis in die Gegend von 1000 $m\mu$. Der Kurvenverlauf war bei einigen Tetraencyaninen derartig merkwürdig, dass wir trotz guten Analysenwerten vorläufig von einer Veröffentlichung Abstand nehmen wollen. Es wird noch eine sorgfältige quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren in grösserem Rahmen nötig sein, bevor wir an die Diskussion der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe herantreten können. Es wurde nämlich festgestellt, dass auch in anderen Klassen von Polymethinfarbstoffen, insbesondere bei höheren Vinylenhomologen von Hemicyaninen ungewöhnlich breite und flache Absorptionsbanden auftreten.

Da uns in der Reihe der aus FISCHER'SCHEN Base abgeleiteten unsymmetrischen Pirylocyanine das Dien-, Trien- und Tetraen-cyanin (II, X, XIV) zur Verfügung steht, haben wir auch noch das Monoencyanin dargestellt, und zwar durch Kondensation des 1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indolinium-perchlorats mit 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat:



Somit steht uns eine lückenlose Reihe von der Monoen- bis zur Tetraenstufe zur Verfügung.

Die neuen unsymmetrischen Pirylocyanine sind zunächst rein typmässig interessant, weil sie auf einer Seite den schwach basischen Pirylorest tragen und auf der anderen Seite einen wesentlich stärker basischen Stickstoffheterocyclus. Es handelt sich also hinsichtlich des elektronischen Einflusses der Endglieder auf die Methinkette um stark unsymmetrische Gebilde. Mit dem weiteren Ausbau dieses Gebietes sind wir beschäftigt.

Dass die Kondensation mit α -Methylpyryliumsalzen zu Dipirylo-trien- und -tetraencyaninen nicht gelungen ist, wurde in Abhandlung I bereits mitgeteilt¹⁾. Dieses überraschende Phänomen bedarf ebenfalls noch der Abklärung.

Experimenteller Teil

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(*N*-methylbenzoxazol)]-dimethincyanin-perchlorat (II). 0,45 g 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyltetrahydrobenzopyrylium-perchlorat¹⁾ und 0,25 g 1,2-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat in 10 ml Essigsäureanhydrid kurz zum Sieden erhitzen,

0,2 ml Pyridin zugeben, 15 Min. weiter erhitzen. Nach Erkalten Farbsalz abfiltrieren und mit Eisessig auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid metallisch braunglänzende Nadelchen, Smp. 276° (Zers.). Lösung in Eisessig grünstichig blau, in Pyridin blaugrün. λ_{max} 628 m μ (in Eisessig).

$C_{31}H_{26}O_6NCl$ (544,0) Ber. C 68,44 H 4,91% Gef. C 68,43 H 5,07%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(1,3,3-trimethyl-indolin)]-dimethincyanin-perchlorat (III). 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,18 g FISCHER-Base in 10 ml Essigsäureanhydrid 3 Min. zum Sieden erhitzen. Farbsalz kristallisiert beim Erkalten aus. Aus Eisessig metallisch rotglänzende Nadeln, Smp. 239° (Zers.). Lösung in Eisessig und Pyridin grün, λ_{max} 658 m μ (in Eisessig).

$C_{34}H_{32}O_5NCl$ (570,0) Ber. C 71,63 H 5,66% Gef. C 71,42 H 5,69%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(N-methylbenzthiazol)]-dimethincyanin-perchlorat (IV). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,27 g 1,2-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat. Erhitzungsdauer nur 10 Min. Metallisch braunglänzende Nadelchen, Smp. 270° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blautichig grün. λ_{max} 662 m μ (in Eisessig).

$C_{31}H_{26}O_5NClS$ (560,0) Ber. C 66,48 H 4,68% Gef. C 66,70 H 4,63%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(N-methylchinolin)]-dimethincyanin-perchlorat (V). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,33 g N-Methylchinaldinium-perchlorat; 30 ml Essigsäureanhydrid. Kupferglänzende Nadelchen, Smp. 257° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blau. λ_{max} 662 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ (554,0) Ber. C 71,53 H 5,09% Gef. C 71,60 H 5,03%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[4-N-methylchinolin]-dimethincyanin-perchlorat (VI). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,33 g N-Methyllepidinium-perchlorat. Erhitzungsdauer 30 Min. Metallisch rotglänzende Nadeln, Smp. 271° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blau. λ_{max} 690 m μ (in Eisessig).

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ (554,0) Ber. C 71,53 H 5,09% Gef. C 71,84 H 5,09%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(4,6-diphenylpyrylo)]-dimethincyanin-perchlorat (VII). Analog II aus 0,45 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat. Erhitzungsdauer 30 Min. Dunkelgrüne metallisch glänzende Nadeln, Smp. 251° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin gelbgrün. λ_{max} 740 m μ , 815 m μ (in Eisessig).

$C_{40}H_{31}O_6Cl$ (643,1) Ber. C 74,70 H 4,86% Gef. C 74,70 H 4,88%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(1,3,3-trimethylindolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (X). 0,57 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-acetanilido]-trimethincyanin-perchlorat¹⁾ und 0,18 g FISCHER-Base in 6 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. auf 120° erhitzen. Nach dem Erkalten kristallines Rohprodukt mit Eisessig und Äther waschen und trocknen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln. Smp. 242° (Zers.). Lösung in Eisessig olivgrün, in Pyridin stumpf gelbgrün.

$C_{36}H_{34}O_5NCl$ (596,1) Ber. C 72,53 H 5,75% Gef. C 72,30 H 5,72%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(N-methylbenzthiazol)]-tetramethincyanin-perchlorat (XI). 0,57 g Acetanilidsalz des Dionaldehyds (vgl. X) und 0,26 g 1,2-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat in 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,3 ml Pyridin 20 Min. unter Rückfluss erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen, umkristallisieren durch Auflösen in Nitromethan und vorsichtiges Überschichten mit Äther. Metallisch violettglänzende Nadelchen, Smp. 261° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin blaugrün.

$C_{33}H_{28}O_5NSCl$ (586,1) Ber. C 67,62 H 4,82% Gef. C 67,50 H 4,88%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(N-methylchinolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (XII). 0,57 g Acetanilidsalz des Dionaldehyds (vgl. X) und 0,26 g N-Methylchinaldiniumperchlorat in 1,5 ml Essigsäureanhydrid und 0,5 ml Pyridin 15 Min. zum Sieden erhitzen. Kondensationsprodukt scheidet sich rasch ab. Noch in der Wärme abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen. Aus Nitromethan metallisch grün glänzende Nadelchen, Smp. 258° (Zers.). Lösung in Eisessig grünstichig blau, in Pyridin blaugrün.

$C_{35}H_{30}O_5NCl$ (580,0) Ber. C 72,47 H 5,21% Gef. C 72,52 H 5,27%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[4-(N-methylchinolin)]-tetramethincyanin-perchlorat (XIII). Analog dem vorigen aus 0,57 g Acetanilidsalz des Dienaldehyds und 0,26 g N-Methyllepidinium-perchlorat. Nicht länger als 10 Min. erhitzen. Goldglänzende Kriställchen. Smp. 253° (Zers.). Lösung in Eisessig grün, in Pyridin olivgrün.

$C_{35}H_{30}O_5NCl$ (580,0) Ber. C 72,47 H 5,21% Gef. C 72,20 H 5,15%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(1,3,3-trimethylindolin)]-hexamethincyanin-perchlorat (XIV). Zu einer filtrierten Lösung von 1,2 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[N-acetanilido]-pentamethincyanin-perchlorat¹⁾ in 40 ml Essigsäureanhydrid 0,36 g frischdestillierte FISCHER-Base geben. Eine Std. auf 60–70° erwärmen. Nach dem Erkalten das Farbsalz abfiltrieren, mit Eisessig und Äther auswaschen. Zur Reinigung in möglichst wenig Pyridin bei 25–30° lösen und im Laufe einer Std. unter Rühren das gleiche Volumen Äther zutropfen lassen. Kupfer glänzende Nadelchen, Smp. 228° (Zers.). Lösung in Eisessig und in Pyridin olivgrün.

$C_{35}H_{30}O_5NCl$ (622,1) Ber. C 73,35 H 5,83% Gef. C 73,45 H 5,85%

[2-(1,3,3-Trimethylindolin)]-[8-(2,4-diphenyltetrahydrobenzopyrylium)]-perchlorat (XV). 0,45 g 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat¹⁾ mit 0,22 g Isonitrososalz der FISCHERschen Base⁴⁾ in 10 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz abfiltrieren, mehrmals mit Eisessig und Äther waschen und trocknen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln, Smp. 236° (Zers.). λ_{max} 544 m μ (in Eisessig).

$C_{32}H_{30}O_5NCl$ (544,0) Ber. C 70,64 H 5,56% Gef. C 70,80 H 5,56%

ZUSAMMENFASSUNG

Letztendlich ausgehend von 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumsalz werden unsymmetrische Cyanine aufgebaut, welche einerseits einen Pyryliumring, andererseits einen Stickstoffheterocyclus als Endglieder tragen. Auch ein unsymmetrisches Dipyrylo-dien-cyanin mit α, α -ständiger Methinkette wird beschrieben; die Darstellung höherer Vinylenhomologen dieses Typus gelang merkwürdigerweise bisher nicht.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

³⁾ G. FOLZ & R. WIZINGER, unveröffentlicht.

⁴⁾ R. KUHN, A. WINTERSTEIN & G. BALSER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 3176 (1930).

212. Über 2,4-Diphenyl-5, 6, 7, 8-tetrahydrobenzopyrylo-cyanine III Merocyanine

von Hans-Dieter Kirner und Robert Wizinger

(4. VIII. 61)

Ausgehend von α - und γ -Methylcycloimoniumsalzen sind Merocyanine mit Stickstoffheterocyclen als basischem Endglied in ausserordentlich grosser Zahl hergestellt worden. Dagegen ist das Material auf dem Gebiet der Pyrylmerocyanine noch recht spärlich. Zwar erhielten BURGER¹⁾, GERN²⁾, JENNY³⁾, FOTAKIS⁴⁾, ROOSENS⁵⁾, TAUSS⁶⁾ gemeinsam mit WIZINGER eine Anzahl von Merocyaninen und

¹⁾ O. BURGER, Diss. Universität Zürich 1946.

²⁾ E. GERN, Diss. Universität Zürich 1942.

³⁾ W. JENNY, Diss. Universität Zürich 1946.

⁴⁾ TH. FOTAKIS, Diss. Athen 1957 (ausgeführt in Basel).

⁵⁾ L. ROOSENS, Diss. Basel 1950.

⁶⁾ K. TAUSS, Diss. Universität Zürich 1944.