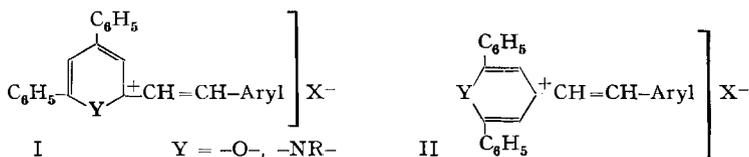


225. Über alkylsubstituierte Pirylo- und Pyridino-cyanine II¹⁾ 2,6-Dialkyl-pirylo- und -pyridino-hemicyanine

von József Kelemen und Robert Wizinger

(7. VIII. 62)

2-Methyl-4,6-diphenyl- und 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumsalz lassen sich leicht mit aromatischen Aldehyden zu Diphenylpyrylo-hemicyaninen kondensieren²⁾ 3). Durch Umsatz mit primären aliphatischen Aminen und stärker basischen aromatischen Aminen können diese in N-Alkyl- bzw. N-Aryl-diphenylpyridino-hemicyanine umgewandelt werden³⁾ 4). Somit sind Farbsalze der Typen I und II leicht zugänglich.



Während am Pyridinring unsubstituierte Pyridino-hemicyanine aus N-Alkyl- α - bzw. - γ -picoliniumsalzen erhältlich sind, sind die am Pyryliumring unsubstituierten Pirylo-hemicyanine noch unbekannt. Ihre Synthese dürfte wegen der Empfindlichkeit des α - bzw. γ -Methylpyryliumsalzes sehr erschwert sein. Und doch wäre der Besitz dieser Farbsalzreihen aus farbtheoretischen Gründen wichtig. Es liegen nämlich deutliche Anzeichen dafür vor, dass die Einführung von Phenylgruppen in die α - oder γ -Stellung des Heterocyclus und auch die Anellierung von Benzolringen sich bei Pirylo- und Pyridino-cyaninen sehr verschieden auswirken⁵⁾.

Um den unsubstituierten Grundtypen wenigstens möglichst nahe zu kommen, haben wir Pirylo- und Pyridino-hemicyanine dargestellt, die nur durch Alkylgruppen substituiert sind. Als Ausgangsmaterialien benutzten wir das 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und das 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, welche nach der Methode von BALABAN & NENITZESCU⁶⁾ durch Kondensation von tertiärem Butylchlorid mit Propionsäure- bzw. Isobuttersäure-chlorid in Gegenwart von AlCl_3 gut zugänglich sind. Die Kondensationen mit den aromatischen Aldehyden verlaufen in Eisessig bzw. in mit HCl gesättigtem Eisessig gut.

¹⁾ 1. Mitteilung vorstehend.

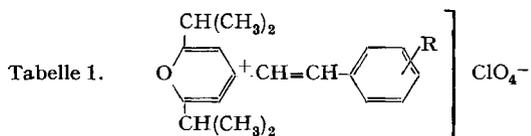
²⁾ W. DILTHEY & J. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1012 (1923), 57, 1653 (1924); W. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 432, 297 (1923).

³⁾ A. BELLEFONTAINE, Diss. Bonn 1935; E. L. JAKOBI, Diss. Zürich 1943; H. KLING, Diss. Basel 1960.

⁴⁾ R. WIZINGER, DRP 679 986.

⁵⁾ U. ARNI, Diss. Basel 1956; W. HALDEMANN, Diss. Basel 1956; H. KLING, *l. c.*³⁾.

⁶⁾ A. T. BALABAN & C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem. 625, 74 (1959).



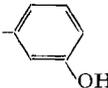
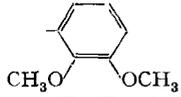
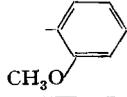
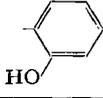
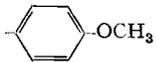
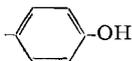
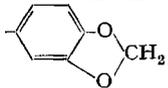
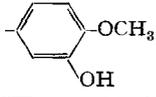
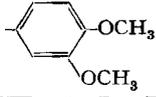
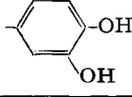
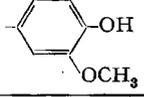
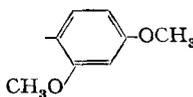
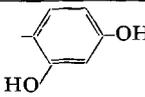
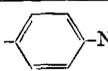
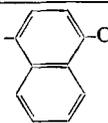
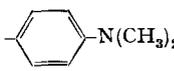
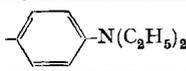
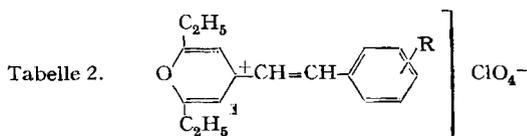
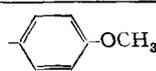
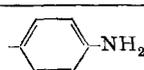
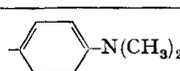
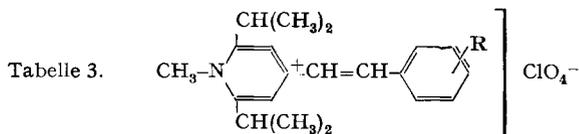
| Nr. |  | Lösungsfarbe in Eisessig | λ_{max} in m μ | E_{max} Kcal/Mol | ΔE_{max} Kcal/Mol |
|------|---|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| III |  | blassgelb | 400 | 71,5 | 0 |
| IV |  | gelb | 404 | 70,8 | 0,7 |
| V |  | gelb | 406 | 70,4 | 1,1 |
| VI |  | gelb | 442 | 64,7 | 6,8 |
| VII |  | gelb | 448 | 63,8 | 7,7 |
| VIII |  | gelb | 454 | 63,0 | 8,5 |
| IX |  | gelborange | 462 | 61,9 | 9,6 |
| X |  | gelborange | 468 | 61,1 | 10,4 |
| XI |  | orange | 472 | 60,6 | 10,9 |
| XII |  | orange | 473 | 60,4 | 11,1 |
| XIII |  | rotorange | 482 | 59,3 | 12,2 |
| XIV |  | rotorange | 482 | 59,3 | 12,2 |

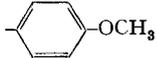
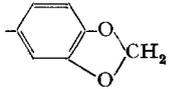
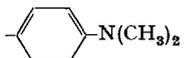
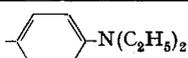
Tabelle 1 (Fortsetzung)

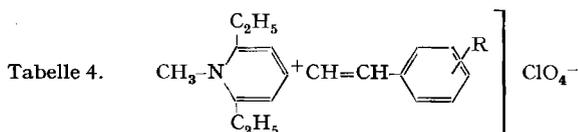
| Nr. |  | Lösungsfarbe in Eisessig | λ_{\max} in $m\mu$ | E_{\max} Kcal/Mol | ΔE_{\max} Kcal/Mol |
|-------|---|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| XV |  | rotorange | 486 | 58,9 | 12,6 |
| XVI |  | rotorange | 500 | 57,2 | 14,3 |
| XVII |  | violett | 528 | 54,1 | 17,4 |
| XVIII |  | violett | 546 | 52,3 | — |
| XIX |  | blau | 586 | 48,8 | 22,7 |
| XX |  | blau | 596 | 48,0 | 23,5 |

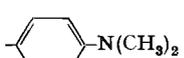


| Nr. |  | Lösungsfarbe in Eisessig | λ_{\max} in $m\mu$ | E_{\max} Kcal/Mol | ΔE_{\max} Kcal/Mol |
|-------|---|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| XXI |  | blassgelb | 394 | 72,6 | 0 |
| XXII |  | orange | 456 | 62,7 | 9,9 |
| XXIII |  | gelb | 460 | 62,1 | 10,5 |
| XXIV |  | violett | 532 | 53,7 | 18,9 |
| XXV |  | blau | 584 | 49,0 | 23,6 |



| Nr. |  | Lösungsfarbe in Eisessig | λ_{max} in m μ | E_{max} Kcal/Mol | ΔE_{max} Kcal/Mol |
|--------|---|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| XXVI |  | farblos | 340 | 84,1 | 0 |
| XXVII |  | gelb | 376 | 76,0 | 8,1 |
| XXVIII |  | blassgelb | 383 | 74,6 | 9,5 |
| XXIX |  | orange | 464 | 61,6 | 22,5 |
| XXX |  | orangerot | 482 | 59,3 | 24,8 |



| Nr. |  | Lösungsfarbe in Eisessig | λ_{max} in m μ | E_{max} Kcal/Mol | ΔE_{max} Kcal/Mol |
|-------|---|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| XXXI |  | farblos | 340 | 84,1 | 0 |
| XXXII |  | orange | 465 | 61,5 | 22,6 |

Nur im Falle des Benzaldehyds müssen die Komponenten ohne Lösungsmittel auf ca. 180° erhitzt werden. Im allgemeinen kristallisieren die neuen Hemicyanine schön; lediglich die Farbsalze aus einigen Methoxybenzaldehyden zeigen schlechte Kristallisationstendenz. Die Diisopropylverbindungen kristallisieren besser als die analogen Diäthylverbindungen. In den Tabellen 1 und 2 sind die neuen Pyrylo-hemicyanine mit ihren optischen Daten zusammengestellt.

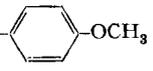
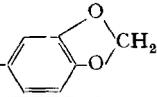
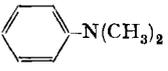
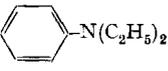
Der Umsatz der Pyrylo-hemicyanine mit Methylamin gelingt sehr leicht. Als Lösungsmittel benutzten wir bei den leichter löslichen Farbsalzen Alkohol, bei den schwerlöslichen Nitromethan. Das Methylamin wird zweckmässig als alkoholische Lösung angewandt, besonders wenn die Reaktion in Nitromethan ausgeführt wird.

Vorläufig haben wir nur die folgenden Pyridino-hemicyanine dargestellt (Tabellen 3 und 4). Es steht zu erwarten, dass dieser Umsatz auch bei den anderen Pirylo-hemicyaninen durchführbar ist.

Die hydrolysenbeständigen Farbsalze ziehen gut auf Wolle auf, und zwar meist in schönen leuchtenden Tönen. Auffallend ist, dass die Pirylo- wie die Pyridino-Verbindungen mit Isopropylgruppen viel brillantere Nuancen aufweisen als diejenigen mit Äthylgruppen.

Bekanntlich lässt sich aus dem λ_{\max} der längstwelligsten Absorptionsbande die erste Anregungsenergie berechnen. In den obenstehenden Tabellen sind diese Werte (E_{\max} in Kcal/Mol) sowie die Differenzen zwischen den Anregungsenergien der auxochromfreien Grundkörper und denjenigen der auxochromhaltigen Derivate (ΔE in Kcal/Mol) aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass – im energetischen Mass – die Pirylo-hemicyanine ungefähr gleich auf Auxochrome ansprechen wie die Pyridino-hemicyanine. So bewirkt die Einführung einer Dimethylaminogruppe in das 2,6-Diisopropyl-4-styryl-pyryliumsalz ein Absinken der ersten Anregungsenergie um 22,7 Kcal/Mol (XIX) und in der analogen N-Methylpyridiniumreihe um 22,5 Kcal/Mol (XXIX). Bei den entsprechenden Diäthylverbindungen sind die Werte 23,6 bzw. 22,6 Kcal/Mol (XXV und XXXII). Daher weisen auch die Unterschiede der Anregungsenergien analoger Farbsalzpaare nur relativ geringe Schwankungen auf. Dies sei am Beispiel der Diisopropylreihen in der Tabelle 5 veranschaulicht.

Tabelle 5. Erste Anregungsenergie in Kcal/Mol

| |  |  |  |  |  |
|-----------|---|---|---|---|--|
| $>NCH_3$ | 84,1 | 76,0 | 74,6 | 61,6 | 59,3 |
| -O- | 71,5 | 63,0 | 61,1 | 48,8 | 48,0 |
| Differenz | 12,6 | 13,0 | 13,5 | 12,8 | 11,3 |

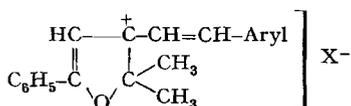
Das arithmetische Mittel der Differenzen beträgt rund 12,6 Kcal/Mol. Die Schwankungen bewegen sich hier zwischen +0,9 und -1,3, erreichen also maximal rund 10% des arithmetischen Mittels.

Ob die hier aufgewiesene Regel Allgemeingültigkeit besitzt oder nicht, wird erst nach weiterem Ausbau dieser Farbsalzreihen und nach Einbeziehung anderer Farbstoffreihen ausgesagt werden können.

Trotz aller Lückenhaftigkeit des bisher vorhandenen Materials können doch schon einige Punkte über den Einfluss von Auxochromen in den verschiedenen Stellungen hervorgehoben werden.

In Tabelle I sind die drei isomeren Monohydroxy-Verbindungen angeführt. Am stärksten erniedrigt wird die Anregungsenergie bei *p*-Stellung der Hydroxylgruppe, weniger bei *o*-Stellung und ganz wesentlich schwächer bei *m*-Stellung: *p*-OH $\Delta E = 9,6$ Kcal/Mol (IX); *o*-OH $\Delta E = 7,7$ Kcal/Mol (VII); *m*-OH $\Delta E = 0,7$ Kcal/Mol (IV). Es liegt nahe anzunehmen, dass diese keineswegs überraschende Beziehung auch für die anderen Auxochrome gilt, falls keine Störungen (z. B. durch sterische Effekte) vorhanden sind.

Wir haben auch einige Isomere mit zwei Hydroxyl- und Methoxyl-Gruppen am Benzolring dargestellt. Wir stellen die grösste Wirkung fest bei 2,4-Stellung zur Methinkette, nämlich 14,3 bzw. 12,6 Kcal/Mol (XVI, XV). Etwas kleiner ist die Wirkung bei 3,4-Stellung: 12,2 bzw. 11,1 Kcal/Mol (XIII, XII). Dieser verhältnismässig geringe Rückgang der Wirkung ist auffallend, wenn man berücksichtigt, dass ein *m*-ständiges Auxochrom für sich allein nur ganz schwach wirkt. In Kombination mit einem *p*-ständigen Auxochrom entfaltet es aber hier einen sehr beachtlichen Einfluss. Die geringste Wirkung stellen wir fest in Farbsalz V, in welchem sich die beiden Methoxylgruppen in 2,3-Stellung, d. h. in *o*- und *m*-Stellung zur Methinkette befinden. Mit 1,1 Kcal/Mol ist in diesem Falle die Wirkung wesentlich geringer als diejenige der *o*-ständigen Methoxygruppe allein. Die gleichen Beziehungen wurden von FABRYCY⁷⁾ bei Farbsalzen der 3-Styryl-2,2-dimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-Reihe beobachtet. Auch in einer von ARNDT und WIZINGER



in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchung über den Verteilungssatz der Auxochrome^{8) 9)} wurden ähnliche Phänomene beobachtet.

Die hier angeschnittenen Probleme rufen nach einem systematischen Ausbau dieser neuen und anderer verwandter Farbstoffklassen. Wir bitten die Fachgenossen, uns die ungestörte Bearbeitung überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[benzol]-dimethincyanin-perchlorat (III). 1,0 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat⁹⁾ und 2 ml Benzaldehyd sehr vorsichtig auf freier Flamme erhitzen. (In kurzen Zeitabständen unterbrechen, Explosionsgefahr!) Man erhitzt so lange, bis das Gemisch nach einigen Min. intensiv rotgelb geworden ist. Nach dem Erkalten mehrmals mit je 20 ml Äther verrühren. Rückstand aus Eisessig umkristallisieren (Tierkohle). Gelbe Kristalle, Smp. 173–174°. Im UV.-Licht gelbe Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, blassgelb.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Cl}$ (366,8) Ber. C 62,2 H 6,3% Gef. C 62,1 H 6,1%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3-hydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (IV). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,3 g *m*-Hydroxybenzaldehyd in 15 ml Eisessig 2½ Std. zum Sieden erhitzen. Mehrmals umkristallisieren aus je 15–20 ml Eisessig. Orangefarbene Kristalle, Smp. 208–209°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Cl}$ (382,8) Ber. C 59,61 H 6,06% Gef. C 59,37 H 6,17%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(2,3-dimethoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (V). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,9 g 2,3-Dimethoxybenzaldehyd in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 6 Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten mit wenig Äther versetzen. Kristalle absaugen und aus Eisessig umkristallisieren. Orangegelbe Prismen, Smp. 169–170°. Im UV.-Licht intensiv orange Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, gelb; in konz. Schwefelsäure blassgelb.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{Cl}$ (426,9) Ber. C 59,08 H 6,38% Gef. C 58,48 H 6,19%

⁷⁾ A. FABRYCY, Privatmitteilung.

⁸⁾ H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 295, 313, Stuttgart 1920.

⁹⁾ H. ARNDT, Diss. Basel 1961.

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(2-methoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (VI). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,4 ml *o*-Methoxybenzaldehyd in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 4 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag absaugen und aus Eisessig umkristallisieren. Orangefarbene Prismen, Smp. 159°. Im UV.-Licht intensiv orange Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, konz. Schwefelsäure und Pyridin, gelb.

$C_{20}H_{25}O_6Cl$ (396,9) Ber. C 60,53 H 6,35% Gef. C 60,34 H 6,17%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(2-hydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (VII). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,3 ml Salicylaldehyd in 15 ml Eisessig 4 Std. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig. Gelbe Kristalle, Smp. 198–199°. Im UV.-Licht intensiv orange Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, gelb. Spurenweise löslich in Wasser, blauviolett. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung.

$C_{19}H_{23}O_6Cl$ (382,8) Ber. C 59,61 H 6,06% Gef. C 59,30 H 6,10%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-methoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (VIII). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,4 ml Anisaldehyd in 25 ml Eisessig 7 Std. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus 25–30 ml Eisessig. Rote Kristalle, Smp. 174–175°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure, gelb.

$C_{20}H_{25}O_6Cl$ (396,9) Ber. Cl 8,9% Gef. Cl 9,2%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-hydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (IX). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,3 g *p*-Hydroxybenzaldehyd in 15 ml Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig. Himbeerrote Prismen, Smp. 216–217°. Im UV.-Licht schwache rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig und konz. Schwefelsäure, gelb bis orange, in mit Wasser verdünntem Äthanol und Aceton, violettrot.

$C_{19}H_{23}O_6Cl$ (382,8) Ber. C 59,61 H 6,06% Gef. C 59,30 H 5,90%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3,4-methylenedioxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (X). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,6 g Piperonal in 15 ml Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzen. Mehrmals aus je 20–25 ml Eisessig umkristallisieren. Orangebraune Kristalle, Smp. 197–198°. Im UV.-Licht schwache rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, konz. Schwefelsäure und Pyridin, gelb bis orange.

$C_{20}H_{23}O_7Cl$ (410,9) Ber. C 58,4 H 5,6% Gef. C 58,5 H 5,3%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3-hydroxy-4-methoxy-benzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XI). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,8 g Iovanillin in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 3 Std. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig. Himbeerrote Kristalle, Smp. 187°. Löslich in Äthanol, Eisessig, orange, in Pyridin rot, in konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{20}H_{25}O_7Cl$ (412,9) Ber. C 58,18 H 6,10% Gef. C 58,36 H 6,20%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3,4-dimethoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XII). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,8 g 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in 10 ml Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten ist die Lösung bereits von feinen Kristallen völlig durchsetzt. Umkristallisieren aus Eisessig. Himbeerrote Kristalle, Smp. 220° (unscharf). Löslich in Äthanol und Eisessig, orange, in Pyridin und konz. Schwefelsäure, gelb.

$C_{21}H_{27}O_7Cl$ (426,9) Ber. C 59,08 H 6,38% Gef. C 58,80 H 6,20%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3,4-dihydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XIII). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,7 g Protokatechu-aldehyd in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 1½ Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten mit wenig Äther versetzen, am folgenden Tag absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig. Himbeerrote Kristalle, Smp. 168–170°. Löslich in Eisessig, rotorange, in Äthanol und Chloroform, karminrot, in Pyridin und konz. Schwefelsäure, rotviolett. Spurenweise löslich in Wasser, violettblau.

$C_{19}H_{23}O_7Cl$ (398,8) Ber. C 57,22 H 5,81% Gef. C 57,49 H 5,91%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(3-methoxy-4-hydroxy-benzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XIV). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,8 g Vanillin in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 35 Min. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus etwa 25–30 ml Eisessig. Rote Kri-

stalle, Smp. 213–215°. Löslich in Eisessig rotorange, in Äthanol rotviolett, in verdünntem Äthanol violettblau, in Pyridin rot.

$C_{20}H_{25}O_7Cl$ (412,9) Ber. C 58,18 H 6,10% Gef. C 58,36 H 6,04%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(2,4-dimethoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XV). Analog VIII aus 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 2,4-Dimethoxybenzaldehyd. Himbeerrote feine Kristalle, Smp. 152–153°. Im UV.-Licht intensiv rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol und Eisessig, rotorange, in Pyridin und konz. Schwefelsäure, orange.

$C_{21}H_{27}O_7Cl$ (426,9) Ber. C 59,08 H 6,38% Gef. C 59,39 H 6,29%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(2,4-dihydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XVI). 1,4 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,7 g 2,4-Dihydroxybenzaldehyd in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig 5 Std. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus etwa 10 ml Eisessig. Braune Kristalle, Smp. 190–192°. Im UV.-Licht schwache rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Nitromethan, konz. Schwefelsäure, orange, in verdünntem Äthanol und Pyridin, violettrot.

$C_{19}H_{23}O_7Cl$ (398,8) Ber. C 57,22 H 5,81% Gef. C 57,00 H 5,68%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-aminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XVII). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,2 g *p*-Aminobenzaldehyd in 25 ml Eisessig 5 Min. zum Sieden erhitzen, erkalten lassen. Grünglänzende Kristalle. Es gelang nicht, das Reaktionsprodukt umzukristallisieren. Bis 250° noch nicht geschmolzen. Löslich in Eisessig und Nitromethan, violett bis rotviolett; die Lösungen verfärben sich nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung.

$C_{19}H_{24}O_5NCl$ (381,8) Ber. N 3,62% Gef. N 3,62%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-hydroxynaphthalin)]-dimethincyanin-perchlorat (XVIII). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 1,7 g 1-Naphtol-4-aldehyd in 20 ml Eisessig 2 Std. zum Sieden erhitzen. Mehrmals aus Nitromethan umkristallisieren. Violettblaue Nadeln, bis 360° noch nicht geschmolzen. Löslich in Aceton, Nitromethan und Dimethylformamid, violett. Schlecht löslich in Äthanol, Chloroform und Eisessig. In Pyridin rotviolett, in konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{23}H_{26}O_6Cl$ (432,9) Ber. C 63,8 H 5,8% Gef. C 63,7 H 5,7%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-dimethylaminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XIX). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 1,5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 15 ml Eisessig 25 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Am folgenden Tag aus etwa 10 ml Eisessig umkristallisieren. Blaue Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz, Smp. 189°. Löslich in Äthanol und Eisessig, blau.

$C_{21}H_{28}O_5NCl$ (409,9) Ber. C 61,5 H 6,9 N 3,37% Gef. C 61,4 H 6,7 N 3,42%

[4-(2,6-Diisopropyl-pyrylo)]-[1-(4-diäthylaminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XX). 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 1,9 g *p*-Diäthylaminobenzaldehyd in 8 ml Eisessig 25 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Am folgenden Tag absaugen, durch wiederholtes Umfällen aus Nitromethan mit Äther reinigen. Metallisch glänzende blaue Kristalle, Smp. 173–174°. Löslich in Äthanol, Dimethylformamid, Eisessig und Nitromethan, blau. In konz. Schwefelsäure blassgelb.

$C_{23}H_{32}O_5NCl$ (437,9) Ber. C 63,08 H 7,36% Gef. C 63,01 H 7,38%

[4-(2,6-Diäthylpyrylo)]-[benzol]-dimethincyanin-perchlorat (XXI). Analog III aus 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat⁶⁾ und Benzaldehyd. Umkristallisieren aus Eisessig oder Eisessig-Nitromethan. Gelbe Kristalle, Smp. 201–202°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, blassgelb.

$C_{17}H_{19}O_5Cl$ (338,8) Ber. Cl 10,5% Gef. Cl 10,6%

[4-(2,6-Diäthylpyrylo)]-[1-(4-methoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXII). Analog VIII aus 1,3 g 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,7 ml Anisaldehyd in 10 ml HCl-gesättigtem Eisessig; 2 Std. kochen. Aus Eisessig rotbraune Kristalle, Smp. 178–179°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure, orange bis rotorange. (Die Substanz war auch nach mehrmaligem Umkristallisieren noch nicht völlig rein.)

$C_{18}H_{21}O_6Cl$ (368,8) Ber. Cl 9,61% Gef. Cl 8,8%

[4-(2,6-Diäthylpyrrolo)]-[1-(4-hydroxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXIII). 1,3 g 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,7 g *p*-Hydroxybenzaldehyd in 10 ml Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzen. Mehrmals aus Eisessig umkristallisieren. Rotbraune Mikrokristalle, Smp. 217–218°. Löslich in Aceton, Eisessig und Nitromethan, gelb, in wässrigem Aceton und wässrigem Äthanol, rotviolett, in Pyridin violett.

$C_{17}H_{19}O_6Cl$ (354,8) Ber. C 57,55 H 5,40% Gef. C 57,71 H 5,47%

[4-(2,6-Diäthylpyrrolo)]-[1-(4-aminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXIV). 1,3 g 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,6 g *p*-Aminobenzaldehyd in 25 ml Eisessig 3–4 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten abfiltrieren, Farbsalz gründlich nachwaschen mit Eisessig, Eisessig-Äther und Äther. Dunkelblauviolette Kristalle, bis 300° noch nicht geschmolzen. Verhält sich ähnlich wie XVII.

$C_{17}H_{20}O_5NCl$ (353,8) Ber. C 57,7 H 5,7% Gef. C 57,6 H 5,5%

[4-(2,6-Diäthylpyrrolo)]-[1-(4-dimethylaminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXV). 1,3 g 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat und 0,8 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 8 ml Eisessig 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Am folgenden Tag absaugen, mehrmals aus Eisessig umkristallisieren. Dunkelblaue Prismen mit metallischem Oberflächenglanz, Smp. 198–201°. Löslich in Äthanol, Eisessig und Nitromethan, blau.

$C_{19}H_{24}O_5NCl$ (381,8) Ber. N 3,67% Gef. N 3,73%

[4-(1-Methyl-2,6-diisopropyl-pyridino)]-[benzol]-dimethincyanin-perchlorat (XXVI). 0,5 g III in möglichst wenig heissem Äthanol lösen, mit 1 ml 10-proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzen und kurz zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag absaugen und aus Eisessig umkristallisieren. Blassgelbe Kristalle, Smp. 199–200°. Im UV.-Licht schwach gelbe Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, konz. Schwefelsäure und Pyridin, farblos.

$C_{20}H_{26}O_4NCl$ (379,9) Ber. C 63,2 H 6,9% Gef. C 63,1 H 6,8%

[4-(1-Methyl-2,6-diisopropyl-pyridino)]-[1-(4-methoxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXVII). 1,5 g VIII in wenig Nitromethan lösen, mit überschüssiger alkoholischer Methylaminlösung versetzen und kurz zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz mit Äther niederschlagen. Das sich ausscheidende Öl ballt sich nach dem Reiben mit dem Glasstab zu einer halbfesten Masse zusammen. Dekantieren und Rückstand aus Äthanol oder Eisessig mehrmals umkristallisieren. Feine hellgelbe Kristalle. Smp. 143–144°. Im UV.-Licht intensiv gelbe Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Nitromethan, gelb, in Pyridin Farbänderung von gelb nach grünlich-gelb, in konz. Schwefelsäure blassgelb.

$C_{21}H_{28}O_5NCl$ (409,9) Ber. N 3,37% Gef. N 3,47%

[4-(1-Methyl-2,6-diisopropyl-pyridino)]-[1-(3,4-methylenedioxybenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXVIII). 0,3 g X in wenig heissem Äthanol lösen, mit 1 ml 10-proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzen und kurz zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Äthanol. Gelbe Kristalle, Smp. 194–195°. Im UV.-Licht intensiv gelbe Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb, in konz. Schwefelsäure rot.

$C_{21}H_{26}O_6NCl$ (423,9) Ber. C 59,5 H 6,2% Gef. C 59,6 H 5,8%

[4-(1-Methyl-2,6-diisopropyl-pyridino)]-[1-(4-dimethylaminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXIX). 1,2 g XIX in wenig heissem Äthanol lösen, mit 1 ml 10-proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzen und kurz zum Sieden erhitzen. Nach einigen Stunden absaugen und aus Äthanol umkristallisieren. Feine ziegelrote Kristalle, Smp. 241–242°. Im UV.-Licht intensiv rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig und Pyridin, orange, in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{22}H_{31}O_4N_2Cl$ (422,9) Ber. C 62,47 H 7,39 N 6,62% Gef. C 62,10 H 7,20 N 6,61%

[4-(1-Methyl-2,6-diisopropyl-pyridino)]-[1-(4-diäthylaminobenzol)]-dimethincyanin-perchlorat (XXX). Analog XXIX aus XX. Aus Äthanol rote Nadeln mit bläulichem Oberflächenglanz, Smp. 236–237°. Im UV.-Licht intensiv rote Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, orangerot.

$C_{24}H_{35}O_4N_2Cl$ (450,9) Ber. N 6,21% Gef. N 6,18%

[4-(1-Methyl-2,6-diäthyl-pyridino)]-[benzol]-dimethincyanin-perchlorat (XXXI). 0,5 g XXI in wenig Äthanol suspendieren, mit 1 ml 10-proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzen und

5 Min. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Nitromethan-Eisessig. Blassgelbe Kristalle, Smp. 228–229°. Löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure, farblos.

$C_{18}H_{22}O_4NCl$ (351,8) Ber. N 3,98% Gef. N 3,93%

[4-(1-Methyl-2,6-diäthyl-pyridino)]-[1-(4-dimethylaminobenzol)]-dimethylcyanin-perchlorat (XXXII). Analog XXIX aus XXV. Orangefarbene Prismen aus Nitromethan, Smp. 276–277°. Im UV.-Licht orange Fluoreszenz. Löslich in Äthanol, Dimethylformamid, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, orange, in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{20}H_{27}O_4N_2Cl$ (394,9) Ber. C 60,8 H 6,9% Gef. C 60,9 H 7,2%

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von 2,6-Diisopropyl- und 2,6-Diäthyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat werden durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden 2,6-Dialkylpyrylo-hemicyanine dargestellt. Ein Teil wird durch Umsatz mit Methylamin in die analogen N-Methyl-2,6-dialkyl-pyridino-hemicyanine umgewandelt. Auf einige farbtheoretische Probleme wird kurz hingewiesen.

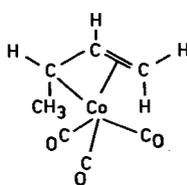
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

226. π -Allyl-eisencarbonyl-halogenide

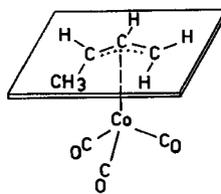
von H. D. Murdoch und E. Weiss

(9. VIII. 62)

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit π -gebundenen Allyl-Liganden kennt man erst seit einigen Jahren¹⁾. Als erste Verbindung dieses Typs wurde Methyl- π -allyl-kobalttricarbonyl durch Umsetzung von Butadien mit Kobaltcarbonyl-wasserstoff erhalten²⁾ und zunächst als Ia formuliert³⁾.



Ia



Ib

Spätere Untersuchungen⁴⁾ zeigten jedoch, dass der Verbindung eine Struktur entsprechend Ib⁵⁾ zukommt. Demzufolge sind die drei π -Elektronen des Allyl-Liganden delokalisiert, so dass zwei gleichwertige C–C-Bindungen resultieren. Unter Einbe-

¹⁾ Eine Zusammenfassung der bisher vorliegenden Ergebnisse geben E. O. FISCHER & H. WERNER, Z. Chem. 2, 174 (1962).

²⁾ W. W. PRITCHARD, U.S. Patent 2600571 (1952); H. B. JONASSEN, R. I. STEANS & J. KENT-TAMAA, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 (1958).

³⁾ C. L. ALDRIDGE, H. B. JONASSEN & E. PULKKINEN, Chemistry & Ind. 1960, 374.

⁴⁾ D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER & A. J. BERTRAND, Chemistry & Ind. 1960, 1304.

⁵⁾ Struktur Ib stellt das weniger stabile *anti*-Isomere dar.