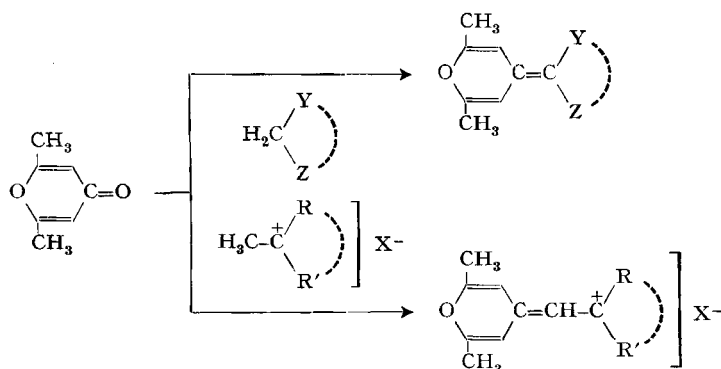


224. Über alkylsubstituierte Pirylo- und Pyridino-cyanine I 2,6-Dimethylpyrlo- und 2,6-Dimethylpyridino-cyanine aus 2,6-Dimethyl- γ -pyron

von József Kelemen und Robert Wizinger

(7. VIII. 62)

Im Jahre 1952 stellte R. WIZINGER in einer Reihe von Vorversuchen fest, dass beim Erhitzen von 2,6-Dimethyl-4-pyron mit aktiven Methylenverbindungen und mit Methylcarbeniumsalzen in Essigsäureanhydrid charakteristische Farbtöne auftreten, die zweifelsohne auf die Bildung von Piryldenverbindungen bzw. von Pirylo-monomethincyaninen zurückzuführen sind:



Y, Z = aktivierende Gruppen; R, R' = basizitätsverstärkende Gruppen

Überraschend war diese hohe Kondensationsfreudigkeit des Dimethylpyrons. Aufbauend auf diesen Vorversuchen hat bald darauf (1953–1955) KUNISCH¹⁾ nach diesem Verfahren einzelne Monomethincyanine isoliert. 1958 begannen wir mit der systematischen Bearbeitung. Obwohl unsere Untersuchung noch nicht völlig abgeschlossen ist, möchten wir die bisherigen Ergebnisse doch schon bekanntgeben. 1958 berichtete nämlich WOODS²⁾ über die Kondensation von Dimethyl-4-pyron mit Malodinitril in Essigsäureanhydrid, und, von WOODS' Mitteilung angeregt, haben bald darauf OHTA & KATO³⁾ sowie EIDEN⁴⁾ derartige Kondensationen von verschiedenen Pyronen mit Malodinitril, Cyanessigester, Rhodaninsäure, 1,2-Diphenyl-3,5-diketo-pyrazolidin, Barbitursäure und Barbitursäurederivaten durchgeführt. Da die Referate über diese Arbeiten erst nach längerer Zeit erschienen, entgingen sie zuerst unserer Aufmerksamkeit.

¹⁾ H. KUNISCH, Dissertation, Basel 1957.

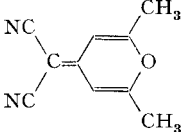
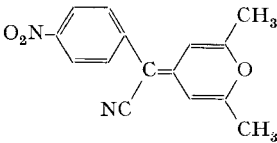
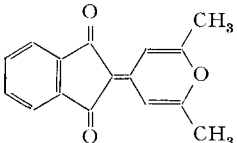
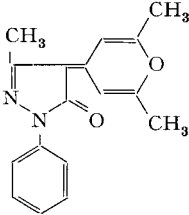
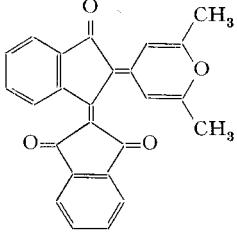
²⁾ L. L. WOODS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1440 (1958).

³⁾ M. OHTA & H. KATO, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 707 (1959).

⁴⁾ F. EIDEN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 404 (1960); *idem*, Naturw. **47**, 61 (1960).

Wir haben zunächst die Kondensationsprodukte des Dimethylpyrons mit Malondinitril ($\rightarrow$ I) (vgl. Woods), *p*-Nitrobenzylcyanid ($\rightarrow$ II), Phenylmethylpyrazolon ($\rightarrow$ IV), Indandion ($\rightarrow$ III) und Bindon ($\rightarrow$ V) dargestellt (s. Tab. 1).

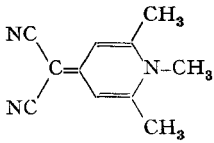
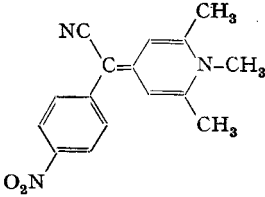
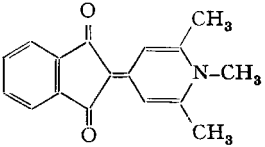
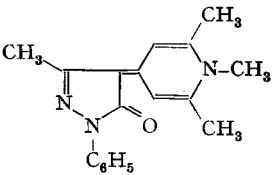
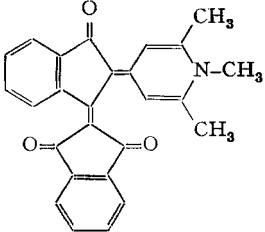
Tabelle 1. 2,6-Dimethyl-pyrylo-apomerocyanine

Verbindung	Formel	Lösungsfarbe in Äthanol	$\lambda_{\max}$ in m μ
I		farblos	348
II		gelb	398
III		blassgelb	404
IV		orange	410
V		violett	568 412

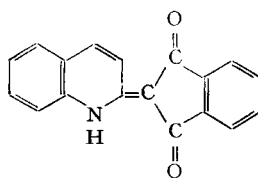
Die Reaktionsdauer variiert zwischen einer und neun Stunden. Die Produkte scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch in kristallisierter Form aus.

Derartige Pyrylo-apomerocyanine lassen sich mit primären Aminen leicht in Pyridino-apomerocyanine umwandeln, wie auch EIDEN⁴⁾ und andere Autoren schon beobachteten. Wir haben zunächst den Umsatz mit Methylamin (in Äthanol) durchgeführt und so folgende N-Methylpyridino-apomerocyanine erhalten (s. Tab. 2).

Tabelle 2. *N*-Methylpyridino-apomerocyanine

Verbindung	Formel	Lösungsfarbe in Äthanol	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$
VI		farblos	356
VII		rot	487
VIII		blassgelb	387
IX		gelb	384
X		blauviolett	558

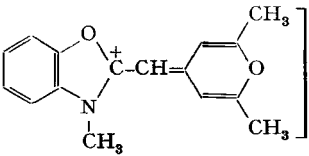
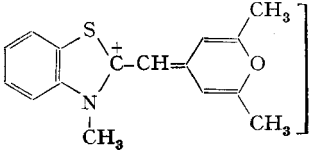
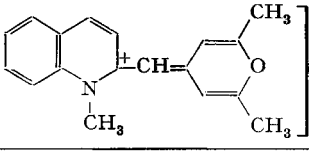
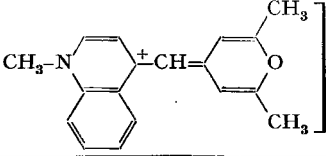
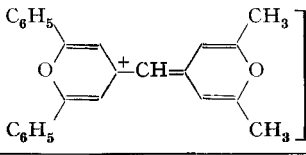
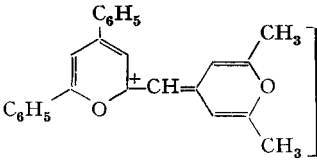
Ein gewisses Interesse dürften die beiden Indandion-apomerocyanine beanspruchen wegen ihrer Verwandtschaft mit dem Chinolingelb, welches man als 2-Chinolino-indandion-apomerocyanin auffassen kann:



Chinolingelb

Wie dieses gehören sie eigentlich zur Klasse der Carbindogenide. In den entsprechenden Bindon-apomerocyaninen ist ein Sauerstoffatom des Indandion-Systems durch einen zweiten Indandionrest ersetzt. Wie die tiefen Farben der beiden Bindon-apomerocyanine zeigen, ist der Bindonrest ein besonders starker zusammengesetzter Chromophor.

Tabelle 3. *Unsymmetrische 2,6-Dimethylpyrilo-monomethincyanine*

Verbindung	Farbkation	X ⁻	Lösungsfarbe in Äthanol	$\lambda_{\max}$ in m μ
XI		ClO ₄ ⁻	gelb	430 414
XIIa		ClO ₄ ⁻	gelb	460 436
XIIb		BF ₄ ⁻	gelb	460 436
XIII		ClO ₄ ⁻	gelb	482
XIV		ClO ₄ ⁻	orange	508
XV		ClO ₄ ⁻	blaurot	512
XVIa		HOOC-CH ₂ SO ₃ ⁻	rotviolett	566 540
XVIb		ClO ₄ ⁻	rotviolett	566 540

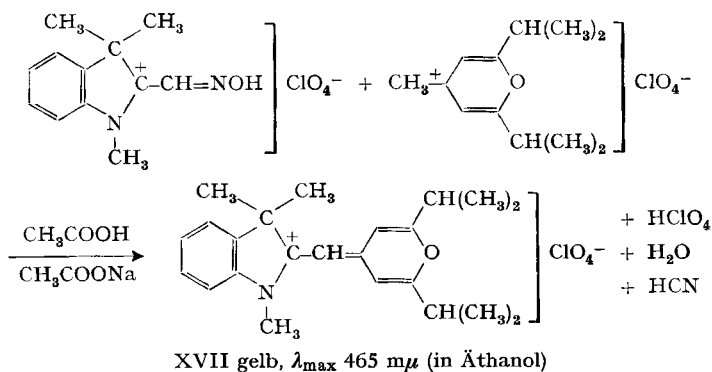
Interessanter als die Pyrilo-apomerocyanine erschienen uns die Kondensationsprodukte des Dimethylpyrons mit Methylcarbeniumsalzen. Man durfte hoffen, auf diesem Wege zu zahlreichen bisher nicht bekannten 2,6-Dimethylpyrilo-monomethincyaninen zu gelangen und daraus durch Umsatz mit primären Aminen zu neuartigen

2,6-Dimethylpyridino-monomethincyaninen. Die Zahl der Möglichkeiten erscheint hier sehr gross, besonders wenn man sich nicht auf die zur Gewinnung von Sensibilisatoren üblichen Stickstoffheterocyclus beschränkt, sondern auch α - und γ -Methylpyryliumsalze und Thiopyryliumsalze sowie nichtcyclische Methylcarbeniumsalze hinzuzieht. Unsere Untersuchung ist noch in vollem Gang.

In der Tabelle 3 sind die zuerst erhaltenen unsymmetrischen 2,6-Dimethylpyrlo-monomethincyanine aufgeführt. Die optischen Daten beziehen sich wiederum auf Lösungen in Äthanol.

Sämtliche Monomethine wurden in Form der Perchlorate isoliert, das Benzthiazolcyanin sowie das Methin aus 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyryliumsalz ausserdem noch in Form der Borfluorate, und das Farbsalz aus dem isomeren 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz auch als Sulfoacetat. Meist wurde die Kondensation bei Siedetemperatur durchgeführt. In einigen Fällen durfte man nicht über Wasserbadtemperatur hinausgehen, da beim Sieden unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. Die Kondensationsdauer schwankte zwischen einer und 16 Stunden.

Die Umsetzung der FISCHER'schen Methylenbase und ihres Perchlorats mit Dimethylpyron führte nicht zum Ziel. Wir haben aber ein nahverwandtes Farbsalz durch Kondensation von 2,6-Di-isopropyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat⁵⁾ mit 1,1,3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat⁶⁾ fassen können:



Wie erwartet, lassen sich die unsymmetrischen Pyrlo-monomethincyanine mit primären Aminen bequem in Pyridino-monomethincyanine umwandeln. Bemerkenswert ist, dass bei den Cyaninen, welche auf der einen Seite den Dimethylpyryliumring und auf der anderen Seite den Diphenylpyryliumring tragen, nur *ein* Sauerstoff ausgetauscht wird. Da in 2,6-Dimethylpyryliumsalzen die Überführung in Pyridiniumsalze rascher vor sich geht als bei Diphenylpyryliumsalzen, halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass der Austausch am Dimethylpyryliumring erfolgt. Als primäres Amin benutzen wir Methylamin, in einem Fall auch Anilin. Zum Umsatz mit Methylamin wurden die Farbsalze in Alkohol oder Nitromethan gelöst und mit wässrigem oder alkoholischem Methylamin kurz erwärmt. Zum Umsatz mit Anilin musste mit unverdünntem Anilin auf ca. 190° erhitzt werden. Folgende 2,6-Dimethylpyridino-monomethincyanine wurden in reiner Form gefasst (s. Tab. 4).

⁵⁾ A. T. BALABAN & C. D. NENITZESCU, Liebig's Ann. Chem. 625, 74 (1959).

⁶⁾ R. KUHN, A. WINTERSTEIN & G. BALSER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 3176 (1930).

Die Farbsalze XX und XXI sind so stark basisch, dass sie bereits durch Eisessig entfärbt werden. Hierbei wird die Methingruppe protoniert, wodurch die Konjugation unterbrochen wird.

Die neuen Pyrylo- und Pyridino-cyanine sind unter mehreren Gesichtspunkten farbtheoretisch interessant. Leider müssen wir es uns versagen, schon an dieser Stelle auf die sich stellenden Probleme einzugehen; hierfür ist die Beschaffung weiteren Materials erforderlich. So werden für die Erfassung der Abweichungen von der Mittelwertsregel die symmetrischen Muttersubstanzen benötigt. Diese sind aber nur zum Teil bekannt; mit der Synthese der noch ausstehenden symmetrischen Cyanine sind wir beschäftigt.

Tabelle 4. 2,6-Dimethylpyridino-monomethincyanine

Verbindung	Farbkation	X ⁻	R	Lösung in Äthanol	$\lambda_{\max}$ in m μ
XVIII		ClO ₄ ⁻	CH ₃	blassgelb	412
XIXa XIXb		ClO ₄ ⁻ ClO ₄ ⁻	CH ₃ C ₆ H ₅	gelb gelb	440 452
XX		ClO ₄ ⁻	CH ₃	orange	503 479
XXI		ClO ₄ ⁻	CH ₃	violett	528
XXII		ClO ₄ ⁻	CH ₃	gelb	454
XXIII		ClO ₄ ⁻	CH ₃	karminrot	495

Experimenteller Teil

[4-(2,6-Dimethylpyrro)]-[2-malodinitril]-apomero cyanin (I). 1,32 g Malodinitril und 2,48 g Dimethyl-4-pyron³⁾ in 25 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. zum Sieden erhitzen. Farbumschlag nach Braungelb. Nach dem Erkalten kristallisiert ein rötlich-gelbes Produkt aus, das erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol farblos wird (bei Woods²⁾ braunes Pulver). Smp. 191,5° (bei Eiden⁴⁾ Smp. 193/194°. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, farblos. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung.

$C_{10}H_8ON_2$ (172,2) Ber. C 69,75 H 4,68 N 16,27% Gef. C 69,72 H 4,87 N 16,53%

[4-(2,6-Dimethylpyrro)]-[p-nitrobenzylcyanid]-apomero cyanin (II). 1,62 g p-Nitrobenzylcyanid und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 10 ml Essigsäureanhydrid 3 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen, aus Benzol mehrmals umkristallisieren. Gelbe Nadeln, Smp. 205–206°. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Essigsäureanhydrid, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ (268,3) Ber. N 10,44% Gef. N 10,66%

[4-(2,6-Dimethylpyrro)]-[2-indandion-(1,3)]-apomero cyanin (III). 4,4 g Indandion und 3,8 g Dimethyl-4-pyron in 25 ml Essigsäureanhydrid 2 Std. zum Sieden erhitzen. Farbumschlag nach Violett (nebenher Bildung des Kondensationsproduktes mit Bindon). Nach einigen Stunden Kristalle (nebenher Bildung des Kondensationsproduktes mit Bindon). Nach einigen Stunden Kristalle absaugen, mit kaltem Äthanol auswaschen, umkristallisieren. Gelbe Nadeln, Smp. 258–260°. Im UV.-Licht intensive gelbe Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin, blassgelb. In konz. Schwefelsäure weinrote Lösung.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252,3) Ber. C 76,18 H 4,80% Gef. C 75,92 H 4,69%

[4-(2,6-Dimethylpyrro)]-[4-(1-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on)]-apomero cyanin (IV). 1,74 g Phenylmethylpyrazolon und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 30 ml Essigsäureanhydrid 9 Std. zum Sieden erhitzen. Farbumschlag nach Gelbrot. Nach einigen Stunden Kristalle absaugen, mit wenig kaltem Eisessig auswaschen, umkristallisieren aus Äthanol. Gelbe Kristalle, Smp. 212–213°. Im UV.-Licht schwache gelborange Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, orange. Schwerlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ (280,3) Ber. C 72,84 H 5,75 N 10,00% Gef. C 72,79 H 5,84 N 10,21%

[4-(2,6-Dimethylpyrro)]-[2-bindon]-apomero cyanin (V). 2,74 g Bindon und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 30 ml Essigsäureanhydrid 75 Min. zum Sieden erhitzen. Farbumschlag nach Dunkelviolett. Am folgenden Tag Kristalle absaugen, mit wenig kaltem Eisessig auswaschen, mehrmals aus Eisessig umkristallisieren. Bronzeglänzende Kristalle, Smp. 255–260° (Zers.?). Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Pyridin, violettrot bis violett. Schwerlöslich in Äthanol. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung.

$C_{25}H_{16}O_4$ (380,4) Ber. C 78,93 H 4,24% Gef. C 79,13 H 4,16%

[4-(1,2,6-Trimethylpyridino)]-[2-malodinitril]-apomero cyanin (VI). Heiss gesättigte Lösung von I in Äthanol mit überschüssigem alkoholischem Methylamin versetzen und 30 Min. zum Sieden erhitzen. Schon in der Siedehitze scheiden sich Kristalle aus. Nach dem Erkalten absaugen, mit eiskaltem Äthanol auswaschen. Blassgelbe Kristalle, Smp. 225–228°. Mehrfaches Umkristallisieren führt zum Absinken des Smp. und des N-Gehaltes. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform, Pyridin und konz. Schwefelsäure, farblos.

$C_{11}H_{11}N_3$ (183,2) Ber. N 22,69% Gef. N 22,13; 22,12%

[4-(1,2,6-Trimethylpyridino)]-[p-nitrobenzylcyanid]-apomero cyanin (VII). 0,7 g II in 25 ml abs. Äthanol mit 3 ml einer 15-proz. alkoholischen Methylaminlösung 7 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen und aus Äthanol umkristallisieren. Bordeauxrote Kristalle mit metallischem Glanz, Smp. 224–226°. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol und Nitromethan, rot.

$C_{16}H_{15}O_3N_3$ (265,3) Ber. N 14,94% Gef. N 14,82%

[4-(1,2,6-Trimethylpyridino)]-[2-indandion-(1,3)]-apomero cyanin (VIII). 1,0 g III in 200 ml Äthanol mit 2 ml 33-proz. wässriger Methylaminlösung 30 Min. zum Sieden erhitzen. Nach

³⁾ L. C. KING, F. J. OZOG & J. MOFFAT, J. Amer. chem. Soc. 73, 300 (1951).

beendeter Kristallisation absaugen und aus Äthanol mehrmals umkristallisieren. Zitronengelbe Prismen, Smp. 303–304°. Im UV.-Licht gelbe Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform und Pyridin, blassgelb. In konz. Schwefelsäure rotviolette Lösung.

$C_{17}H_{15}O_2N$ (265,3) Ber. C 76,96 H 5,70 N 5,28% Gef. C 76,77 H 5,58 N 5,15%

[4-(1,2,6-Trimethylpyridino)]-[4-(1-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on)]-apomero cyanin (IX). 1,5 g IV in 150 ml Äthanol mit 2 ml 40-proz. wässriger Methylaminlösung 1 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen und aus Nitromethan mehrmals umkristallisieren. Hellgelbes, mikrokristallines Pulver, Smp. 280–283°. Im UV.-Licht intensive gelbe Fluoreszenz. Löslich in Chloroform, Pyridin und heissem Nitromethan, gelb. Mässig löslich in Aceton, Äthanol und Benzol. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293,4) Ber. N 14,33% Gef. N 14,32%

[4-(1,2,6-Trimethylpyridino)]-[2-bindon]-apomero cyanin (X). 0,5 g V in 230 ml Äthanol mit 1 ml 33-proz. wässriger Methylaminlösung und 50 ml Benzol 30 Min. zum Sieden erhitzen. Durch Destillation bei normalem Druck einengen, Rest des Lösungsmittels im Vakuum entfernen. Rückstand aus Eisessig + Wasser mehrmals umkristallisieren. Bronzeglänzende Kristalle, Smp. 313–314°. Löslich in Aceton, Äthanol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, blauviolett bis blau. Spurenweise löslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung.

$C_{26}H_{19}O_3N$ Ber. C 79,37 H 4,84 O 12,20 N 3,56%
(393,4) Gef. „ 79,18 „ 4,94 „ 12,10 „ 3,54%

[2-(3-Methylbenzoxazol)]-[4-(2,6-dimethylpyrro)]-monomethincyanin-perchlorat (XI). 5,0 g 2,3-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat und 2,6 g Dimethyl-4-pyron in 60 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen, mit wenig Eisessig auswaschen. Zur Reinigung in heissem Nitromethan lösen, mit Tierkohle behandeln und durch Hyflo filtrieren. Farbsalz mit Äther niederschlagen und aus Essigsäureanhydrid mehrmals umkristallisieren. Gelbe Prismen, über 260° beginnende Zersetzung. Im UV.-Licht intensive gelbe Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{16}H_{16}O_2N^+ClO_4^-$ (353,7) Ber. C 54,32 H 4,56 Cl 10,02% Gef. C 54,15 H 4,65 Cl 9,94%

[2-(3-Methylbenzthiazol)]-[4-(2,6-dimethylpyrro)]-monomethincyanin-perchlorat (XIIa). 5,5 g 2,3-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat und 2,6 g Dimethyl-4-pyron in 50 ml Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzen. Nach einigen Stunden Kristalle absaugen und aus Nitromethan umkristallisieren. Orangefarbene Kristalle, Smp. 296° (Zers.). Im UV.-Licht orange Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{16}H_{16}ONS^+ClO_4^-$ Ber. C 51,96 H 4,36 Cl 9,59 S 8,67%
(369,7) Gef. „ 51,73 „ 4,07 „ 9,44 „ 8,67%

[2-(3-Methylbenzthiazol)]-[4-(2,6-dimethylpyrro)]-monomethincyanin-fluorborat (XIIb). Analog XIIa aus 5,3 g 2,3-Dimethylbenzthiazolium-fluorborat und 2,6 g Dimethyl-4-pyron in 30 ml Essigsäureanhydrid. Braune Kristalle, Smp. 274° (Zers.). Löslichkeit in polaren Solventien etwas grösser als die von XIIa.

$C_{16}H_{16}ONS^+BF_4^-$ (357,2) Ber. N 4,03% Gef. N 3,77%

[2-(1-Methylcholinol)]-[4-(2,6-dimethylpyrro)]-monomethincyanin-perchlorat (XIII). 2,56 g 1-Methylchinaldinium-perchlorat und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 20 ml Essigsäureanhydrid 5 Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten Farbsalz durch Zusatz von wenig Wasser ausfällen. Aus Eisessig violettbraune Kristalle, Smp. 220–224° (Zers.). Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Chloroform und Nitromethan, gelb, in Pyridin orangegelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{18}H_{18}ON^+ClO_4^-$ Ber. C 59,43 H 4,98 N 3,85 Cl 9,75%
(363,8) Gef. „ 59,09 „ 4,99 „ 4,00 „ 9,59%

[4-(1-Methylcholinol)]-[4-(2,6-dimethylpyrro)]-monomethincyanin-perchlorat (XIV). 2,56 g 1-Methyllepidinium-perchlorat und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 20 ml Essigsäureanhydrid 2 Std. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen, aus Eisessig mehrmals umkristallisieren. Rotviolette Kristalle, Smp. 213–215° (Zers.). Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Chloro-

form, Nitromethan und heissem Wasser, orange bis rotorange, in Pyridin rot. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{18}H_{18}ON^+ClO_4^-$ (363,8) Ber. N 3,85 Cl 9,75% Gef. N 3,83 Cl 9,78%

[4-(2,6-Diphenylpyrrolo)]-[4-(2,6-dimethylpyrrolo)]-monomethincyanin-fluorborat und -perchlorat (XV). 2,0 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrilium-fluorborat⁶⁾ und 0,8 g Dimethyl-4-pyron in 25 ml Essigsäureanhydrid 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Nach beendeter Kristallisation erhält man das Fluorborat in 50-proz. Ausbeute. 0,5 g Fluorborat in 150 ml siedendem Äthanol lösen und mit 3 ml 70-proz. Überchlorsäure versetzen. Am folgenden Tag absaugen und mit Äthanol reichlich waschen. Feine braune Kristalle, Smp. 223–224°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform, Dimethylformamid, Eisessig und Pyridin, karminrot. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz.

$C_{35}H_{21}O_9^+ClO_4^-$ (452,9) Ber. C 66,30 H 4,67 Cl 7,83% Gef. C 66,62 H 4,44 Cl 7,58%

[2-(4,6-Diphenylpyrrolo)]-[4-(2,6-dimethylpyrrolo)]-monomethincyanin-sulfoacetat (XVIa). 3,8 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrilium-sulfoacetat und 1,24 g Dimethyl-4-pyron in 50 ml Essigsäureanhydrid 16 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Nach dem Erkalten mit 50 ml Äther versetzen, am folgenden Tag absaugen, mit wenig Eisessig und anschliessend mit Äther auswaschen. Aus Alkohol bronzeglänzende Kristalle, Smp. 198–200°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform, Eisessig, Nitromethan, Pyridin und heissem Wasser, rotviolett bis violett. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung mit starker bläulicher Fluoreszenz.

$C_{25}H_{21}O_9^+SO_3CH_2COOH^-$ (492,5) Ber. C 65,84 H 4,91 S 6,51% Gef. C 65,77 H 4,98 S 6,70%

[2-(4,6-Diphenylpyrrolo)]-[4-(2,6-dimethylpyrrolo)]-monomethincyanin-perchlorat (XVIb). Aus XVIa mit Überchlorsäure und Eisessig. Metallisch glänzende Kristalle aus Eisessig-Essigsäureanhydrid, Smp. 212–213°.

[2-(1,3,3-Trimethylindolenin)]-[4-(2,6-diisopropyl-pyrrolo)]-monomethincyanin-perchlorat (XVII). 3,0 g 1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat⁶⁾ und 2,8 g 2,6-Diisopropyl-4-methyl-pyrilium-perchlorat⁶⁾ in 20 ml Eisessig unter Erwärmen lösen und mit 0,8 g geschmolzenem, fein pulverisiertem Natriumacetat versetzen. Einige Min. zum Sieden erhitzen; Farbe schlägt nach Dunkelbraun um. Nach dem Erkalten mit viel Äther versetzen, worauf sich das Farbsalz in grossen gelben Prismen ausscheidet. Umkristallisieren aus Eisessig. Smp. 178°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{23}H_{30}ON^+ClO_4^-$ (435,9) Ber. N 3,21% Gef. N 3,09%

[2-(3-Methylbenzoxazol)]-[4-(1,2,6-trimethylpyridino)]-monomethincyanin-perchlorat (XVIII). 1,8 g XI, 2 ml einer 40-proz. wässrigen Methylaminlösung in 50 ml Nitromethan kurz zum Sieden erhitzen. Nach einigen Std. absaugen, mit wenig Äthanol und Äther auswaschen. Leuchtend gelbe Kristalle aus Essigsäureanhydrid, bis 300° noch nicht geschmolzen. Im UV.-Licht intensive gelbe Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, blassgelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{17}H_{19}ON_2^+ClO_4^-$ (366,8) Ber. C 55,66 H 5,22 N 7,63 Cl 9,66%
Gef. „ 55,90 „ 5,20 „ 7,82 „ 10,10%

[2-(3-Methylbenzthiazol)]-[4-(1,2,6-trimethylpyridino)]-monomethincyanin-perchlorat (XIXa). 4,6 g XIIa, 5 ml 10-proz. alkoholische Methylaminlösung in 150–200 ml Nitromethan kurz zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen, aus Nitromethan umkristallisieren. Gelbe Kristalle, Smp. 328–329°. Im UV.-Licht gelbe Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{17}H_{19}N_2S^+ClO_4^-$ (382,9) Ber. C 53,31 H 5,00 N 7,32 Cl 9,26%
Gef. „ 53,30 „ 4,90 „ 7,22 „ 9,10%

[2-(3-Methylbenzthiazol)]-[4-(1-phenyl-2,6-dimethyl-pyridino)]-monomethincyanin-perchlorat (XIXb). 80 mg XIIa in 6 ml frisch destilliertem Anilin innert 20 Min. auf 190–195° erhitzen und weitere 20 Min. auf dieser Temperatur halten. Nach dem Erkalten mit wenig abs. Alkohol versetzen. Am folgenden Tag Kristalle absaugen und aus Eisessig umkristallisieren. Gelbe Kristalle,

über 250° Zersetzung. Im UV.-Licht orange Fluoreszenz. Löslich in Aceton, Äthanol, Eisessig, Nitromethan und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{22}H_{21}N_2S^+ClO_4^-$ (444,9) Ber. N 6,30% Gef. N 6,33%

[2-(1-Methylchinolin)]-[4-(1,2,6-trimethylpyridino)]-monomethincyanin-perchlorat (XX). 0,3 g XIII mit 1 ml 33-proz. wässriger Methylaminlösung in 80 ml Äthanol 45 Min. zum Sieden erhitzen. Am folgenden Tag absaugen und aus Äthanol umkristallisieren. Glänzende rotviolette Kristalle, Smp. 258–259°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform und Nitromethan, orange; in Eisessig und konz. Schwefelsäure, farblos.

$C_{19}H_{21}N_2^+ClO_4^-$ (376,8) Ber. C 60,56 H 5,62 N 7,43% Gef. C 60,26 H 5,58 N 7,65%

[4-(1-Methylchinolin)]-[4-(1,2,6-trimethylpyridino)]-monomethincyanin-perchlorat (XXI). Analog XX aus XIV. Reaktionslösung zur Kristallisation einengen. Braunrote Kristalle aus Äthanol, Smp. 237°. Löslich in Aceton, Äthanol und Nitromethan, violett, in Pyridin rotviolett, in heissem Wasser karminrot, in Chloroform violettblau. In Eisessig und konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{19}H_{21}N_2^+ClO_4^-$ (376,8) Ber. C 60,56 H 5,62 N 7,43% Gef. C 60,27 H 5,81 N 7,48%

Umsetzungsprodukt von XV mit Methylamin (XXII). 0,2 g XV in 50 ml Äthanol suspendieren und mit überschüssiger 10-proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzen. Kurz zum Sieden erhitzen; zur heissen Lösung 1 ml 70-proz. Überchlorsäure zufügen und erkalten lassen. Feine braune Nadeln aus Nitromethan, Smp. 243–244°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform, Dimethylformamid, Eisessig und Pyridin, gelb. In konz. Schwefelsäure blassgelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz.

$C_{26}H_{24}ON^+ClO_4^-$ (465,9) Ber. C 67,02 H 5,19 N 3,01% Gef. C 66,90 H 5,50 N 3,10%

Umsetzungsprodukt von XVIb mit Methylamin (XXIII). 2 g XVIb und 1 ml einer 40-proz. wässrigen Methylaminlösung in 100 ml Äthanol 30 Min. zum Sieden erhitzen. Farbumschlag nach Weinrot. Am folgenden Tag absaugen und aus Nitromethan + Alkohol umkristallisieren. Braune Kristalle, Smp. 245°. Löslich in Aceton, Äthanol, Chloroform, Dimethylformamid, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitromethan, karminrot. In konz. Schwefelsäure farblose Lösung.

$C_{26}H_{24}ON^+ClO_4^-$ Ber. C 67,02 H 5,19 N 3,01 Cl 7,61%
(456,9) Gef. „ 67,16 „ 5,17 „ 2,98 „ 7,55%

ZUSAMMENFASSUNG

2,6-Dimethyl- γ -pyron lässt sich bereits in Essigsäureanhydrid mit aktiven Methylenverbindungen und Methylcarbeniumsalzen kondensieren. Nach dieser Methode wird eine Reihe von 2,6-Dimethylpyrilo-apomero-cyaninen und 2,6-Dimethylpyrilo-monomethincyaninen dargestellt. Diese liefern mit primären Aminen die entsprechenden 2,6-Dimethylpyridino-cyanine.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel