

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[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-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(1,3,3-trimethylindolin)]-hexamethincyanin-perchlorat (XIV). Zu einer filtrierten Lösung von 1,2 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[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 Dipyrilo-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-tetrahydrobenzopyrilo-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).

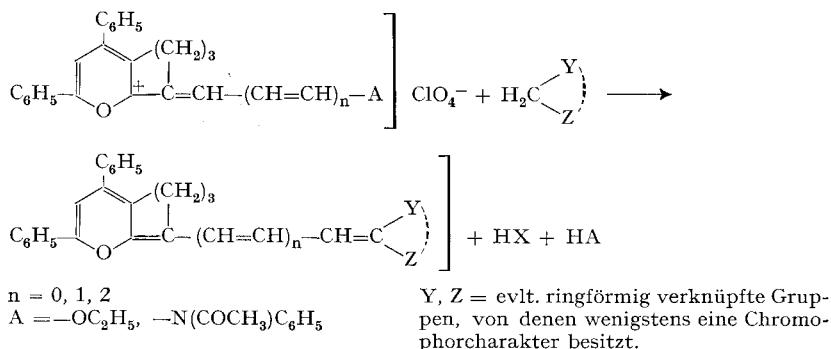
⁵⁾ L. ROOSENS, Diss. Basel 1950.

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

Carbomerocyaninen der 2,4-Diphenylpyrilo-, Benzopyrilo-, Flavyl-, Tetrahydroxanthyl- und Xanthylreihe, darunter einige besonders interessante Typen, doch harret das Gebiet immer noch der systematischen Bearbeitung.

Da uns nun, wie in Abhandlung I⁷⁾ gezeigt wurde, in der 2,4-Diphenyl-tetrahydrobenzopyryliumreihe Derivate von 3 vinylenhomologen ω -Aldehyden zur Verfügung stehen, ist die Möglichkeit gegeben, durch Kondensation mit Substanzen, welche eine reaktive Methylengruppe enthalten, zu einer neuen Gruppe vinylenhomologer Merocyanine zu gelangen. Da die Zahl der Verbindungen mit reaktiver Methylengruppe recht gross ist, haben wir uns zunächst mit einigen ziemlich willkürlichen Stichproben begnügt.

Der Reaktionsmechanismus lässt sich durch folgendes allgemeines Formelbild symbolisieren:



Die Kondensationen mit 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyltetrahydrobenzopyrylium-perchlorat ($n = 0$, $\text{A} = -\text{OC}_2\text{H}_5$)⁷⁾ mit aktiven Methylenverbindungen zu Dienmerocyaninen (Carbomerocyaninen) gelangen gut in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder Pyridin. Die Ausbeuten waren in der Regel gut, wenn auch die Reinigung in einigen Fällen Schwierigkeiten bereitete. Analysenreine Produkte wurden erhalten aus Dibenzoylmethan, Cumaranon, Rhodaninsäure, Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid, Phenylmethylpyrazolon und Barbitursäure.

Als Ausgangspunkt zur Synthese der Trienmerocyanine stand uns das Acetanilidsalz des Dienaldehyds ($n = 1$, $\text{A} = -\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$)⁷⁾ zur Verfügung.

Bei Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel wurden nur im Falle des Indandions und des p-Nitrobenzylcyanids einigermaßen befriedigende Ausbeuten erhalten. In den andern Fällen musste die Reaktion in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Natriumacetat durchgeführt werden.

Versuche zur Kondensation mit Cyanessigester, Cumaranon, Dibenzoylmethan, Barbitursäure und Rhodanin haben einstweilen noch nicht zum Erfolg geführt. In reiner Form gefasst wurden die Trienmerocyanine aus Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid und Indandion.

Zur Synthese der nächsthöheren vinylenhomologen Merocyanine, also der Tetraenmerocyanine, benutzten wir das Acetanilidsalz des Trienaldehyds ($n = 2$,

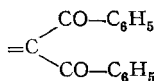
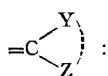
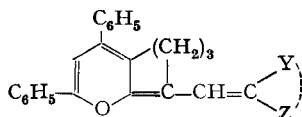
⁷⁾ H. D. KIRNER & R. WIZINGER, *Helv. 44*, 1766 (1961).

$A = -N(COCH_3)C_6H_5$)⁷⁾. Die Kondensationen mussten auch hier in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin oder Natriumacetat ausgeführt werden. Die Ausbeuten waren geringer als in den beiden vorhergehenden Reihen. Ausserdem war die Reinigung schwieriger. Einstweilen liegen die drei Tetraenmerocyanine aus Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid und Phenylmethylpyrazolon in reiner Form vor.

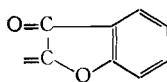
Einige weitere Produkte wurden in schön kristallisierter Form gefasst, doch sind die Analysenresultate noch etwas unschön.

Ähnlich wie bei den in Abhandlung II⁸⁾ aufgeführten unsymmetrischen Cyaninen zeigen auch bei den Merocyaninen die Absorptionskurven vielfach einen sehr unregelmässigen Verlauf. Die auf- und absteigenden Äste der Hauptbanden weisen oft Schultern auf, die Banden werden mit Verlängerung der Methinkette immer breiter, bei einem Teil der Substanzen ist der obere Kurventeil so flach, dass das Hauptmaximum nicht deutlich ausgeprägt ist. So erscheint eine eingehende Besprechung erst nach einer umfassenden quantitativen Bearbeitung der Spektren zulässig. Wir beschränken uns deshalb vorläufig darauf, die subjektiven Farbtöne der Benzollösungen anzugeben:

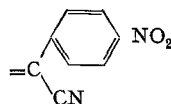
a) *Dienmerocyanine*:



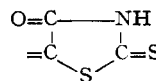
II blaustichig rot



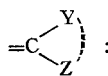
III rotstichig violett



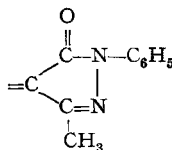
IV violett



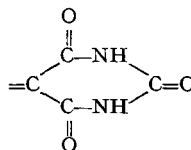
V violett



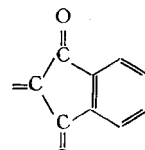
VI violett



VII blaustichig violett

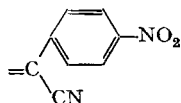
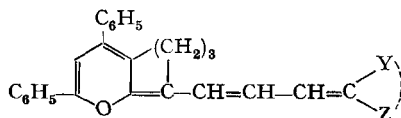


VIII blau



IX blau

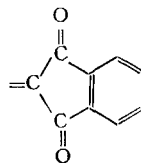
b) *Trienmerocyanine*:



X violettblau



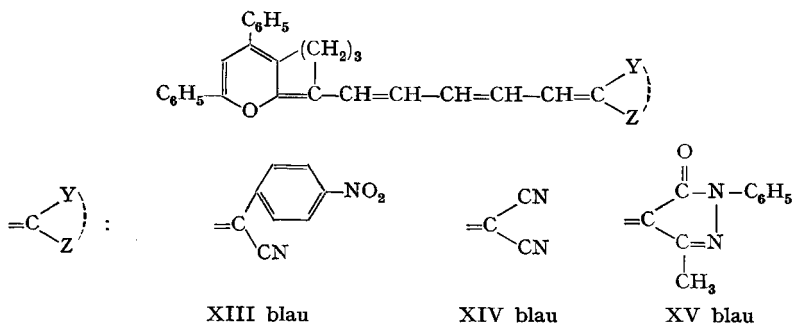
XI blau



XII blau

⁸⁾ H. D. KIRNER & R. WIZINGER, Helv. 44, 1773 (1961).

c) Tetraenmerocyanine



Die Trien- und Tetraenmerocyanine X–XV sind sämtlich blau mit nur relativ geringen Nuancenunterschieden. Dies rührt daher, dass die langwelligen Banden so breit sind, dass sie das rote und auch das grüne Drittel des Spektrums weitgehend absorbieren und nur das blaue Drittel stärker durchlassen. So kommen bei den Tetraenmerocyaninen die gegenüber den Trienmerocyaninen tatsächlich vorhandenen bathochromen Effekte im subjektiven Farbton nicht zum Ausdruck.

Zur systematischen Erfassung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe wird es nötig sein, noch sehr viel weiteres Tatsachenmaterial beizubringen. Diese kurze Mitteilung soll lediglich dartun, dass nun eine neue Methode zur Synthese vinylenhomologer Pyrylomerocyanine gefunden ist. Mit dem weiteren Ausbau des Gebietes haben wir begonnen und bitten die Fachgenossen, uns die ungestörte Bearbeitung überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[dibenzoylmethan]-monomethin-merocyanin (II). 1,0 g 8-Äthoxymethylen-2,4-diphenyl-tetrahydrobenzopyrylium-perchlorat⁷⁾ und 0,56 g Dibenzoylmethan in 35 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin 10 Min. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten mit 30 ml Wasser versetzen. Am andern Morgen Merocyanin abfiltrieren und mit Methanol kurz auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Kristalle, Smp. 224° (Zers.). Lösung in Benzol blaustichig rot, in Pyridin blaurot, in Eisessig violettrot.

$C_{37}H_{28}O_3$ (520,6) Ber. C 85,35 H 5,42% Gef. C 85,28 H 5,35%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-(3-cumaranon)]-monomethin-merocyanin (III). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g Cumaranon. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Öliges Rohprodukt wird nach mehrmaligem Verreiben mit Äther fest. Schwarzglänzende Nadeln, Smp. 225° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig rotstichig violett, in Pyridin stumpfviolett.

$C_{30}H_{22}O_5$ (462,5) Ber. C 83,71 H 5,15% Gef. C 83,62 H 5,22%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[p-nitrobenzylcyanin]-monomethin-merocyanin (IV). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,32 g p-Nitrobenzylcyanid. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Grünglänzende Nadeln, Smp. 262° (Zers.). Lösung in Benzol, Pyridin, Eisessig violett.

$C_{30}H_{22}O_3N_2$ (458,5) Ber. C 78,57 H 4,84% Gef. C 78,51 H 4,76%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrylo)]-[2-rhodaninsäure]-monomethin-merocyanin (V). 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,3 g Rhodaninsäure in 25 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin 15 Min. zum Sieden erhitzen. Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze aus. Nach dem Erkalten abfiltrieren, mit Äther waschen. Reinigung durch mehrfache Extraktion

mit Benzol in einer Soxhlet-Apparatur. Schwarzglänzende Nadelchen, Smp. 277° (Zers.). Lösung in Benzol violett, in Pyridin blaviolett, in Eisessig blau.

$C_{25}H_{19}O_2NS_2$ (429,5) Ber. C 69,91 H 4,46% Gef. C 70,23 H 4,45%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[malodinitril]-monomethin-merocyanin (VI). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,17 g Malodinitril. Messingglänzende Nadeln, Smp. 229° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin rotviolett bis violett.

$C_{25}H_{18}ON_2$ (362,4) Ber. C 82,86 H 5,01% Gef. C 82,84 H 5,33%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[4-(1,3,5-phenylmethylpyrazolon)]-monomethin-merocyanin (VII). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,4 g Phenylmethylpyrazolon. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Aus Nitromethan kupferglänzende dunkelbraune Nadeln, Smp. 232° (Zers.). Lösung in Benzol blaustichig violett, in Eisessig und Pyridin blau.

$C_{32}H_{26}O_2N_4$ (470,5) Ber. C 81,68 H 5,57% Gef. C 81,62 H 5,57%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[3-barbitursäure]-monomethin-merocyanin (VIII). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,32 g Barbitursäure. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Rohprodukt mit Methanol waschen, in Eisessig lösen, mit gleichem Volumen Äther überschichten. Reinprodukt mit heissem Äthanol auswaschen. Indigoblaue Kriställchen, Smp. 292°. Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau bis grünstichig blau.

$C_{26}H_{20}O_4N_2$ (424,4) Ber. C 73,57 H 4,46% Gef. C 73,54 H 4,45%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(1,3-indandion)]-monomethin-merocyanin (IX). Analog II aus 1,0 g Äthoxymethylenkörper und 0,35 g Indandion. Statt Pyridin etwas Natriumacetat (wasserfrei). Rohprodukt mit Methanol auswaschen. Aus Äthanol messingglänzende Nadeln, Smp. 231° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin rein blau.

$C_{31}H_{22}O_3$ (442,5) Ber. C 84,14 H 5,01% Gef. C 84,10 H 5,15%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[p-nitrobenzylcyanid]-trimethin-merocyanin (X). 0,57 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-acetanilido]-trimethincyanin-perchlorat⁷ und 0,18 g p-Nitrobenzylcyanid in 30 ml Äthanol mit 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei) 30 Min. zum Sieden erhitzen. Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze aus. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Nadeln, Smp. 244° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig violettblau, in Pyridin blau.

$C_{32}H_{24}O_3N_2$ (484,5) Ber. C 79,32 H 4,99% Gef. C 79,37 H 4,98%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[malodinitril]-trimethin-merocyanin (XI). Analog X aus 0,57 g Dionaldehydderivat und 0,17 g Malodinitril. Erhitzungsdauer 15 Min. Rohprodukt mit Methanol auswaschen. Aus Essigsäureanhydrid goldglänzende braune Nadeln, Smp. 232° (Zers.). Lösung in Benzol violettblau, in Eisessig und Pyridin rein blau.

$C_{27}H_{20}ON_2$ (388,1) Ber. C 83,46 H 5,19% Gef. C 83,43 H 5,13%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[2-(1,3-indandion)]-trimethin-merocyanin (XII). 0,57 g Dionaldehydderivat und 0,15 g Indandion in 10 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,1 ml Pyridin zum Sieden erhitzen. Sobald Lösung intensiv grün geworden ist (nach rund 10 Min.), erkalten lassen. Aus Essigsäureanhydrid messingglänzende Kristalle, Smp. 258° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{33}H_{24}O_3$ (468,5) Ber. C 84,59 H 5,16% Gef. C 84,39 H 5,05%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[p-nitrobenzylcyanid]-pentamethin-merocyanin (XIII). 1,2 g [8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[N-acetanilido]-pentamethincyanin-perchlorat⁷ und 0,32 g p-Nitrobenzylcyanid in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 1 ml Pyridin 30 Min. zum Sieden erhitzen. Aus Benzol messingglänzende Nadeln, Smp. 237° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{34}H_{26}O_3N_2$ (510,6) Ber. C 79,98 H 5,13% Gef. C 79,99 H 5,19%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[malodinitril]-pentamethin-merocyanin (XIV). Analog XIII aus 1,2 g Trienaldehydderivat und 0,15 g Malodinitril. Statt 1 ml Pyridin 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei). Aus Nitromethan metallisch grünglänzende Nadelchen, Smp. 209° (Zers.). Lösung in Benzol, Eisessig, Pyridin blau.

$C_{29}H_{22}O_2N_2$ (430,5) Ber. C 84,05 H 5,48% Gef. C 83,86 H 5,50%

[8-(2,4-Diphenyltetrahydrobenzopyrilo)]-[4-(1,3,5-phenylmethylpyrazolon)]-pentamethin-merocyanin (XV). Analog XIII aus 1,2 g Trienaldehydderivat und 0,35 g Phenylmethylpyrazolon. Statt 1 ml Pyridin 0,1 g Natriumacetat (wasserfrei). Umkristallisieren durch Übersichten der benzolischen Lösung mit Petroläther. Grüngoldene Kristalle, Smp. 227° (Zers.). Lösung in Benzol violettblau, in Eisessig und Pyridin rein blau.

$C_{36}H_{30}O_2N_2$ (522,6) Ber. C 82,67 H 5,82% Gef. C 82,74 H 5,87%

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Kondensation von Verbindungen mit reaktiver Methylengruppe mit geeigneten Derivaten des ω -Aldehyds aus 2,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzopyryliumsalz und seiner beiden nächsthöheren Vinylenhomologen werden Pyrylo-dien-, -trien- und -tetraen-merocyanine dargestellt.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

213. Isolierung, Struktur und Synthese von Pterinen aus *Ephestia kühniella* ZELLER

Vorläufige Mitteilung

von M. Viscontini und H. Stierlin

(8. IX. 61)

1956 konnten wir das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin, das Isoxanthopterin, das Xanthopterin und das Biopterin aus *Ephestia kühniella* (Mehlmotte) isolieren¹⁾. Neben diesen Pterinen erwähnten wir das Vorkommen zweier weiterer mit Xanthopterin verwandter Pterine, G₁ und G₂, die wir aber aus Mangel an Substanz nicht näher beschreiben konnten.

Wir haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt. Da sich die Isolierung von Pterinen aus den *Imagines* der *E. kühniella* als schwierig erwies, verwendeten wir in der vorliegenden Arbeit nur die Köpfe der Schmetterlinge. Nach mühevoller Aufarbeitung ist die Isolierung von drei Pterinen gelungen, von denen wir kurz die Eigenschaften, die Struktur und die Synthese mitteilen.

Das erste, dunkelrot gefärbte Pterin fluoresziert orange auf Papierstreifen. Sein charakteristisches Spektrum im UV.- und sichtbaren Licht zeigt folgende Maxima und Minima (in Klammern die relativen Extinktionen).

pH 1: λ_{max} = 240 (1,500), 320 (0,830), 445 (1,060) m μ
 λ_{min} = 280 (0,500), 370 (0,420) m μ
 pH 13: λ_{max} = 240 (1,340), 310 (0,710), 475 (1,420) m μ
 λ_{min} = 290 (0,650), 375 (0,240) m μ

Dieses Pterin ist mit dem zuerst von SCHÖPF²⁾ und dann von PFLEIDERER³⁾ aus den Flügeln von *Catopsilia argante* isolierten Erythropterin identisch. Die Iden-

¹⁾ M. VISCONTINI, A. KÜHN & E. EGELHAAF, Z. Naturforsch. 11b, 501 (1956).

²⁾ C. SCHÖPF & E. BECKER, Liebigs Ann. Chem. 524, 49 (1936).

³⁾ W. PFLEIDERER, Angew. Chem., im Druck.