

einem Glasstab an der Gefäßwandung längere Zeit dauern, bis der Niederschlag auszufallen beginnt. Am besten läßt man über Nacht stehen, filtriert dann die schönen rotbraunen Kristalle von der hellen Lösung ab, wäscht dreimal mit je 4 ccm Wasser und trocknet i. Hochvak. Die Ausbeute beträgt 600 mg, entspr. 80 % d. Th.

Das so erhaltene Produkt ist zwar rein, besitzt jedoch noch leichten Ferromagnetismus, der durch Umkristallisieren entfernt wird. Dazu löst man die Substanz in einem Schlenk-Rohr in 15 ccm Aceton p.a., filtriert erforderlichenfalls durch eine G 4-Fritte, gibt 20 ccm Wasser zu und zieht an der Wasserstrahlpumpe das Aceton vorsichtig ab, bis der größte Teil wieder ausgefallen ist. Das Salz wird abfiltriert, wie oben mit Wasser gewaschen und 5 Stdn. i. Hochvak. getrocknet, wonach nur noch reiner Diamagnetismus vorhanden ist. Schmp. und Zers.-P.: $\sim 185^\circ$ unter Bildung von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

$[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}]\text{PF}_6$ (482.4) Ber. Os 39.42 C 24.90 H 2.30 P 6.42
Gef. Os 38.9 C 24.08 H 2.41 P 5.9

ROBERT WIZINGER und URS ARNI*)

Über Xanthylomethine

Aus dem Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

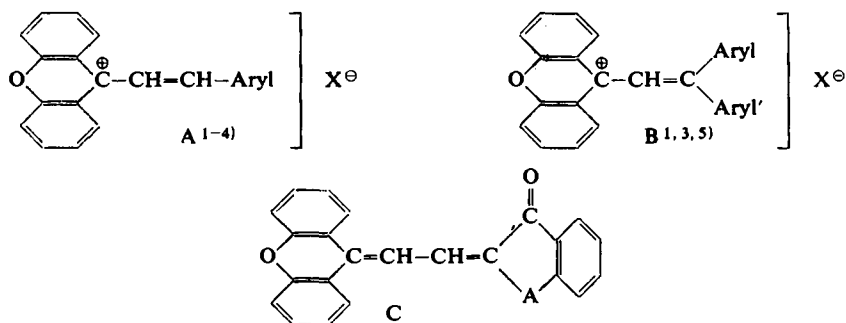
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag zugeeignet

Aus Methylxanthyliumperchlorat werden nach den klassischen Methoden die symmetrischen Xanthilocyanine bis zum Heptamethin aufgebaut. Für die Darstellung des Methylenxanthen- ω -aldehyds wird ein bequemes Verfahren angegeben. Mit Hilfe dieses ω -Aldehyds werden unsymmetrische Xanthylotrimethine, Xanthylhemicyanine und Merocyanine dargestellt.

Einige interessante farbtheoretische Problemstellungen veranlaßten uns, die noch wenig bearbeitete Klasse der Xanthylomethine weiter auszubauen.

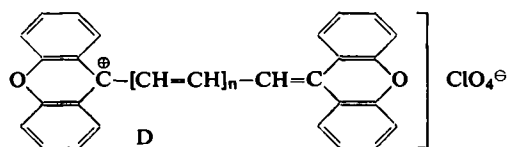
*) Dissertat. URS ARNI, Univ. Basel 1956.

Bisher waren mehrere Hemicyanine des Typus A und B sowie zwei Merocyanine des Typus C bekannt.

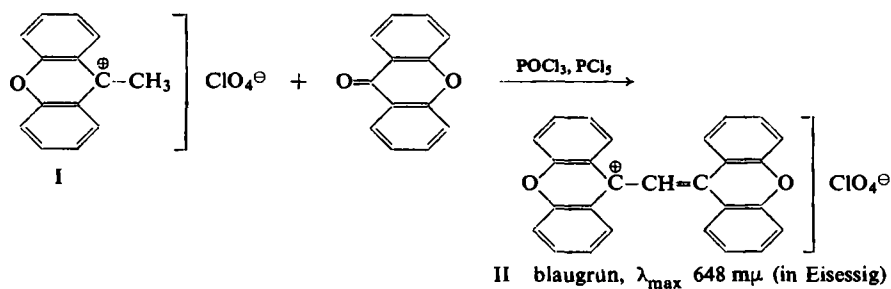


Aryl, Aryl' = Phenylgruppe mit oder ohne Auxochrom, A = $-\text{S}-^6)$, $-\text{C}(=\text{O})-^7)$

Von den symmetrischen Xanthylocyaninen des Typus D war bisher nur das Monomethin ($n = 0$) beschrieben:



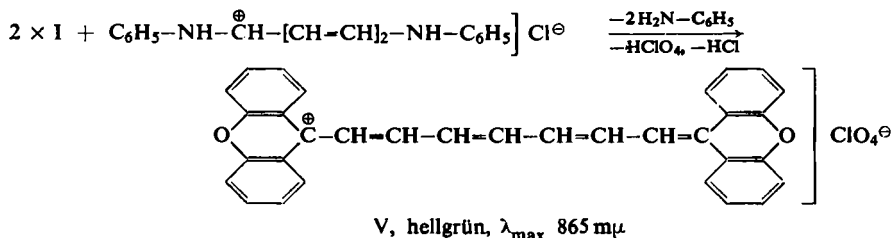
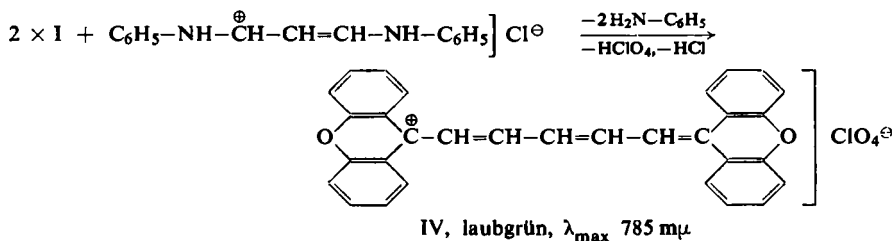
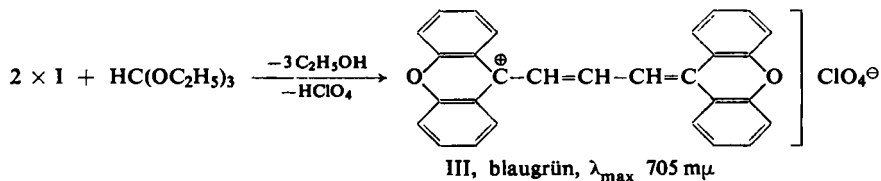
Es wurde von WIZINGER und RENKHOFF³⁾ durch Kondensation von Methylxanthyliumperchlorat mit Xanthon in einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphor-pentachlorid dargestellt.



Nun haben wir auch das Trimethin ($n = 1$), das Pentamethin ($n = 2$) und das Heptamethin ($n = 3$) fassen können. Das Methylxanthyliumperchlorat (I) erwies sich als sehr kondensationsfreudig. Das Trimethin III bildet sich bei kurzem Erwärmen von

- 1) K. ZIEGLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2257 [1921].
- 2) H. ATKINSON und M. HEILBRON, J. chem. Soc. [London] **1926**, 676.
- 3) R. WIZINGER und G. RENKHOFF, Helv. chim. Acta **24**, 369E [1941].
- 4) R. WIZINGER und Y. AL-ATTAR, Helv. chim. Acta **30**, 189 [1947].
- 5) A. BELLEFONTAINE, Dissertat. Univ. Bonn 1935.
- 6) K. TAUSS, Dissertat. Univ. Zürich 1944.
- 7) W. HOFMAN, Dissertat. Univ. Basel 1951.

Methylxanthyliumperchlorat und Orthoameisensäureester in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid. Mit Acetanhydrid allein erhält man in der Regel nur eine blaßgelbe Lösung, die sehr wahrscheinlich das Kondensationsprodukt 1:1 (Salz des ω -Aldehyds) enthält. Das Pentamethin IV und das Heptamethin V werden wie üblich mit Hilfe der salzsauren Salze des Malondialdehyd-dianils und des Glutacondialdehyd-dianils erhalten. In beiden Fällen verläuft die Kondensation schon bei Raumtemperatur.

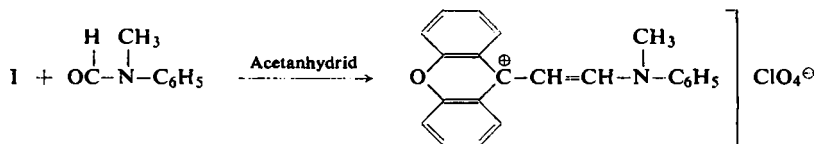


Auffallend ist der äußerst geringe erste Vinylensprung beim Übergang vom Monomethin II zum Trimethin III; er beträgt nur 57 m μ . Die gleiche Erscheinung ist auch schon in einigen anderen Reihen von Cyaninen beobachtet worden; sie wurde auf die Einstellung coplanarer Anordnung trotz starker sterischer Behinderung zurückgeführt⁸⁾. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Deutung auch im vorliegenden Falle berechtigt ist, doch ist weiteres Material erforderlich. Die beiden nächsten Vinylensprünge betragen je 80 m μ . Auch hier stellen wir also ein leichtes Zurückbleiben gegenüber der Norm von rund 100 m μ fest.

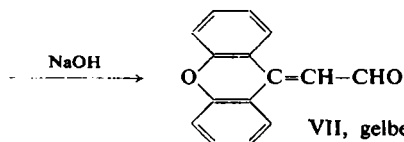
Für den Ausbau einer neuen Klasse von Methinfarbstoffen, insbesondere für die Synthese unsymmetrischer Trimethincyanine, ist es sehr erwünscht, den entsprechenden ω -Aldehyd zur Verfügung zu haben. Während es in vielen Fällen beachtliche Schwierigkeiten bereitet, derartige ω -Aldehyde rein, insbesondere frei vom symme-

⁸⁾ K. J. BRUNINGS und H. W. CORWIN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 [1942]; — L. G. S. BROOKER, Chem. Reviews **41**, 325 [1947].

trischen Trimethinfarbstoff, zu erhalten, läßt sich der Methylenxanthen- ω -aldehyd in ungewöhnlich einfacher Weise fassen. Es genügt, Methylxanthyliumperchlorat (I) etwa 10 Min. mit *N*-Methyl-formanilid in Acetanhydrid zu erhitzen, damit Kondensation zum Methylanilsalz des Aldehyds, dem 9-[Methylanilino-vinyl]-xanthyliumperchlorat (VI), eintritt. Dieses läßt sich leicht mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge zum freien Aldehyd VII verseifen. Es ist bemerkenswert, daß dieser Aldehyd gut kristallisiert, was bei ω -Aldehyden leider keineswegs die Regel ist.



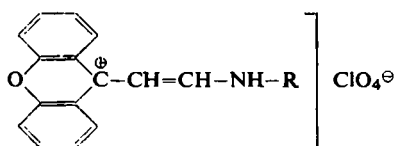
VI, braune Kristalle, in Eisessig orange gelb, λ_{max} 452 m μ



VII, gelbe Nadeln, in Eisessig blaßgelb, λ_{max} 371 m μ

Der neue Aldehyd wurde durch sein Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Dessen orangegelbe Lösung in Alkohol wird mit Natronlauge intensiv rotviolett, eine für Dinitrophenylhydrazone ungesättigter Aldehyde typische Farbreaktion.

Mit Methylxanthyliumperchlorat (I) liefert der Methylenxanthenaldehyd in Acetanhydrid das Trimethin III; damit ist sowohl die Konstitutionsformel des Aldehyds wie die des Trimethins völlig gesichert. In alkoholischer Lösung bilden sich mit primären aromatischen Aminen und Überchlorsäure intensiv farbige Anilsalze, Anilino-vinyl-xanthyliumsalze, von welchen das Anil VIII und das *p*-Dimethylaminoanil IX analysiert wurden:



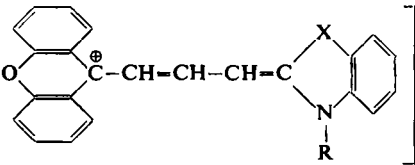




VIII: R = $-\text{C}_6\text{H}_5$,
in Eisessig orange gelb, λ_{max} 454 m μ

IX: R = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
in Eisessig violett, λ_{max} 580 m μ

Analoge Salze wurden bei Umsetzung mit *o*-Anisidin (orangerot), *p*-Phenetidin (orangerot), *p*-Aminodiphenylamin (blauviolett), Benzidin (rotviolett) und Dianisidin (rotviolett) beobachtet.

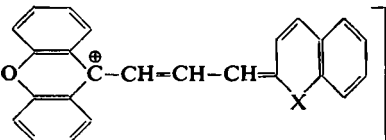


Mit Hilfe unseres neuen ω -Aldehyds war es nunmehr leicht, unsymmetrische Xanthylotrimethincyanine aufzubauen. Zunächst wurde er mit einigen klassisch gewordenen Methinfarbstoffkomponenten mit fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen, nämlich mit 2,3-Dimethyl-benzoxazolium-, 2,3-Dimethyl-benzthiazolium-, 3-Äthyl-2-methyl-benzselenazolium-perchlorat und mit dem Perchlorat der Fischerschen Methylenbase (1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin) umgesetzt. Die Kondensationen verlaufen rasch in Acetanhydrid allein, nur im Falle des Oxazoliums Salzes ist Zusatz von etwas Piperidin erforderlich. Bei den symmetrischen Trimethinen nimmt die

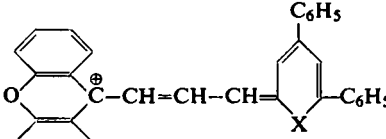


Farbtiefe zu in der Reihenfolge Oxazol-, Indolin-, Thiazol-, Selenazolfarbstoff. Hier ist die Reihenfolge gestört:

		Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
X: X =  ; R = CH ₃		orangerot	484
XI: X =  ; R = CH ₃		rot	504
XII: X =  ; R = C ₂ H ₅		blaurot	525
XIII: X =  ; R = CH ₃		blaurot	520

Außerdem fällt auf, daß die Absorptionsmaxima bei verhältnismäßig kurzen Wellen liegen. Dieses wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß die Stickstoffheterocyclen mit dem starken Auxochrom $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, welches noch durch ein zweites Auxochrom ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$ usw.) unterstützt wird, wesentlich stärker basisch sind als das Xanthylosystem mit seinem nur mäßig starken Auxochrom $-\text{O}-$. Solche Unterschiede in der Basizität der Endglieder verursachen bekanntlich ein starkes Absinken des Absorptionsmaximums unter den aus den beiden entsprechenden symmetrischen Cyaninen berechneten Mittelwert.

Dem gleichen Phänomen begegnen wir bei den Farbsalzpaa ren XIV, XV und XVI, XVII.

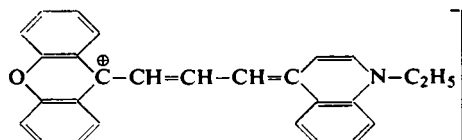
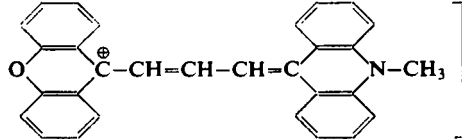
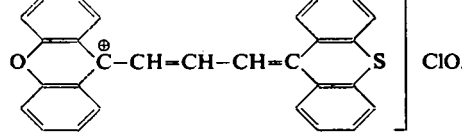
		Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
XIV: X = 		blau	650
XV: X = 		blaustichig rot	595

		Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
XVI: X = 		blau	618
XVII: X = 		orange gelb	453

Bei den Farbstoffen XIV und XVI, die in beiden Ringsystemen das Auxochrom $-\text{O}-$ tragen, ist die Abweichung von den Mittelwerten wesentlich geringer als bei XV und XVII. Farbsalz XIV wurde erhalten durch Kondensation von Methyl-xanthen- ω -aldehyd und 2-Methyl-benzopyriliumperchlorat⁹⁾ in Acetanhydrid, XV und XVI analog mit *N*-Methyl-chinaldiniumperchlorat bzw. mit 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumperchlorat. XVII wurde durch Umsetzung von XVI mit alkoholischer Äthylaminlösung dargestellt.

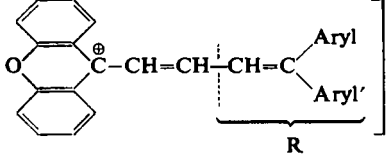
⁹⁾ H. KUNISCH, Dissertat. Univ. Basel 1957.

Auch das optische Verhalten der folgenden drei Farbsalze aus *N*-Äthyl-lepidinium-, 9.10-Dimethyl-acridinium- und 9-Methyl-thioxanthylum-perchlorat ist nunmehr, wenigstens im Prinzip, verständlich:

		Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
XVIII		ClO_4^- blautichig rot	502
XIX		ClO_4^- blauviolett	570
XX		ClO_4^- blaugrün	722

XIX und XX stehen rein formal dem symmetrischen Xanthylotrimethin III sehr nahe. Da sich das Xanthyl- und Thioxanthylsystem in ihrer Basizität (das Thioxanthylsystem ist etwas schwächer basisch) nicht stark unterscheiden, zeigt XX langwellige Absorption, beim stark unsymmetrischen Farbsalz XIX aber erfolgt ein erheblicher Absturz des Maximums nach kürzeren Wellen.

Auch mit α,α -Diphenyl-äthylen und seinen auxochromhaltigen Derivaten hat sich der Methylenxanthylumaldehyd in saurer Lösung kondensieren lassen. So wurden die Vinylhomologen der eingangs erwähnten Hemicyanine des Typus B zugänglich:

		Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
			
XXI:	$\text{R} = -\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	blau	595
XXII:	$\text{R} = -\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	blau	665
XXIII:	$\text{R} = -\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2$	blaugrün	688
XXIV:	$\text{R} = -\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_5)$	blau	702
XXV:	$\text{R} = -\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	blau	665

Damit kann man die Größe des Vinylensprungs gegenüber den niederen Vinylhomologen des Typus B erfassen.

Schließlich verwandten wir den Methylen-xanthen- ω -aldehyd noch zum Aufbau von Merocyaninen durch Kondensation mit aktiven Methylenverbindungen. Bezüglich der Reaktionsbedingungen sei auf den Versuchsteil verwiesen.

		aus	Lösungsfarbe	λ_{\max} (m μ) in Eisessig
XXVI	$=C(COCH_3)_2$	Acetylaceton	gelb	408
XXVII	$=C(COC_6H_5)_2$	Dibenzoylmethan	gelb	420
XXVIII		1-Phenyl-3-methyl- pyrazolon-(5)	gelb	452
XXIX		Barbitursäure	orange	488
XXX		Cyanessigester	gelb	422
XXXI	$=C(CN)_2$	Malodinitril	gelb	432
XXXII		<i>p</i> -Nitro-benzylcyanid	gelb	442
XXXIII		Cumaranon	gelb	458
XXXIV		3-Hydroxy-thionaphthen	orangerot	495
XXXV		Indoxyl	blaustichig rot	530
XXXVI		Indandion	orange	480
XXXVII		Bindon	blau	590

Verbindung XXXIV war bereits früher von R. WIZINGER und W. HOFMANN auf dem umgekehrten Wege, nämlich durch Kondensation von 3-Hydroxy-thionaphthen-aldehyd-(2) erhalten worden⁷⁾, XXXVI gemeinsam mit K. TAUSS⁶⁾ analog aus Indandionaldehyd und XXXVII gemeinsam mit LEONTYNA MAMLOK¹⁰⁾ aus Bindonaldehyd.

Die farbentheoretischen Probleme, die sich bei der Bearbeitung der Xanthylo methine stellten, wurden hier nur zum Teil und nur in ganz kurzen Hinweisen angedeutet. Um dieselben abzuklären oder wenigstens scharf umreißen zu können, bedarf es noch der Beschaffung einer größeren Zahl von Vergleichssubstanzen, mit deren Synthese wir zur Zeit beschäftigt sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹⁾

Methylxanthyliumperchlorat (I): 12 g Magnesiumspäne werden mit 50 ccm absol. Äther überschichtet. Dann leitet man 50 g *Methylbromid* ein unter gleichzeitigem Zutropfen von 150 ccm Äther. Nach Abklingen der Reaktion gibt man 20 g *Xanthon*, gelöst in 400 ccm absol. Benzol, zu, erwärmt 4 Stdn. auf dem Wasserbad und läßt über Nacht stehen. Unter Vermeidung eines größeren Säureüberschusses wird in üblicher Weise mit Eis und Salzsäure zersetzt, die Äther/Benzollösung abgetrennt und mit 15 ccm Überchlorsäure versetzt. Man erhält rote Kristalle, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen werden. Das Rohprodukt (19 g) ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Schmp. 202–204° (aus Alkohol) (Zers.). Diese Methode ermöglicht größere Ansätze als beim bisher üblichen Arbeiten in Äther allein.

Bis-xanthen-trimethinperchlorat (III): a) *I* wird mit einem kleinen Überschuß *Orthoameisensäure-äthylester* in einem Gemisch Essigsäure/Acetanhydrid (2:1) einige Minuten erhitzt: Goldglänzende Nadeln. Schmp. 233–235° (aus Eisessig/Acetanhydrid). In Pyridin erfolgt Säureabspaltung unter Entfärbung. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine gelbe Lösung (Säureaddition).

b) 0.22 g *VIII* und 0.30 g *I* werden in 10 ccm Acetanhydrid 10 Min. erhitzt.

$C_{26}H_{19}O_2]ClO_4$ (498.9) Ber. C 69.81 H 3.81 Gef. C 69.62 H 3.85

Bis-xanthen-pentamethinperchlorat (IV): Die abgekühlte Lösung von 0.10 g *Malondialdehyd-dianil-hydrochlorid* in 8 ccm Acetanhydrid wird mit 0.30 g *I* versetzt. Bei Raumtemperatur kristallisiert *IV* allmählich aus. Grüne Nadelchen (aus Eisessig/Acetanhydrid, 1:1), Schmp. 234–237°. Die Lösungen in Pyridin (Säureabspaltung) und in konz. Schwefelsäure (Säureaddition) sind gelb.

$C_{31}H_{21}O_2]ClO_4$ (524.9) Ber. C 70.93 H 4.03 Gef. C 70.96 H 4.18

Bis-xanthen-heptamethinperchlorat (V): 0.30 g Hydrochlorid des *Glutacondialdehyd-dianils* werden in 10 ccm Acetanhydrid erwärmt, bis die erst gelbrote Lösung blaßgelb geworden ist, und alsdann mit 0.6 g *I* versetzt und stehengelassen, bis die Lösung intensiv grün ist. Nach Zugabe von 10 ccm Eisessig scheidet sich das Farbsalz aus. Gelbgrün glänzende Nadelchen (aus Eisessig/Acetanhydrid, 1:1). Schmp. 190–193°. Schwer löslich in Eisessig, löslich in Pyridin mit gelber (Säureabspaltung), in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (Säureaddition).

$C_{33}H_{23}O_2]ClO_4$ (550.9) Ber. C 71.93 H 4.21 Gef. C 71.88 H 4.39

9-[Methylanilino-vinyl]-xanthyliumperchlorat (VI): Man erhitzt 10 g *I* und 10 g *N-Methylformanilid* in 50 ccm Acetanhydrid 10 Min. zum Sieden und versetzt nach dem Abkühlen

¹⁰⁾ L. MAMLOK, Dissertat. Univ. Zürich 1943.

¹¹⁾ Die Lösungsfarben und Absorptionsmaxima der im folgenden beschriebenen Farbstoffe in Eisessig finden sich nicht im Versuchsteil, sondern bei den Formeln im allgemeinen Teil.

mit 50 ccm Eisessig und 150 ccm Äther. Das ölige Rohprodukt wird allmählich kristallin. Zur Weiterverarbeitung ist es genügend rein. Braune Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 129–131°.

$C_{22}H_{18}NO]ClO_4$ (411.8) Ber. C 64.16 H 4.41 Gef. C 64.44 H 4.60

Methylenxanthen- ω -aldehyd (VII): Eine Lösung von 7 g VI in 550 ccm Alkohol wird mit 2 n NaOH bis zum Farbumschlag nach Blaußgel versetzt. Es entsteht zunächst eine Emulsion, aus der sich bei längerem Stehenlassen der Aldehyd als Pulver absetzt. Gelbe Nadeln (aus wenig Alkohol), Schmp. 68–70°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.10 H 4.50

Dinitrophenylhydrazon: Aus VII und *Dinitrophenylhydrazin* in alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure. Dunkelrote Nadelchen (aus Pyridin + Wasser). Schmp. 233°. Die Lösungsfarbe in Benzol oder Eisessig ist orangegelb, in alk. Natronlauge intensiv rotviolett.

$C_{21}H_{14}N_4O_5$ (403.3) Ber. C 62.68 H 3.51 N 13.93 Gef. C 62.76 H 3.61 N 13.92

9-Anilino vinyl-xanthyliumperchlorat (VIII): Man versetzt 0.2 g VII in 5 ccm Alkohol mit einigen Tropfen Anilin, erwärmt kurz und gibt 3 Tropfen 70-proz. Überchlorsäure zu. Scharlachrote Blättchen (aus Eisessig).

$C_{21}H_{16}NO]ClO_4$ (397.8) Ber. N 3.52 Gef. N 3.57

9-[p-Dimethylamino-anilino vinyl]-xanthyliumperchlorat (IX): Analog VIII aus VII und *p-Amino-dimethylanilin*. Schwarzgrüne Nadelchen, Schmp. 221–222°.

$C_{23}H_{21}N_2O]ClO_4$ (440.8) Ber. N 6.34 Gef. N 6.33

[Xanthen-(9)]-[3-methyl-benzoxazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (X): 0.22 g VII und 0.23 g 2.3-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat werden in 5 ccm Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin erhitzt, bis die Lösung intensiv orangerot geworden ist. Dann gibt man 5 ccm Eisessig zu und fällt das Farbsalz mit Äther aus. Braune Kriställchen (aus Eisessig), Schmp. 228°.

$C_{24}H_{18}NO_2]ClO_4$ (451.8) Ber. C 63.79 H 4.02 Gef. C 63.88 H 4.35

[Xanthen-(9)]-[3-methyl-benzthiazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (XI): 0.22 g VII und 0.25 g 2.3-Dimethyl-benzthiazoliumperchlorat werden in 8 ccm Acetanhydrid 5 Min. erhitzt und 25 ccm Eisessig zugegeben. Dunkelgrün glänzende Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 244–246°.

$C_{24}H_{18}NOS]ClO_4$ (467.9) Ber. C 61.60 H 3.88 Gef. C 61.90 H 4.10

[Xanthen-(9)]-[3-äthyl-benzselenazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (XII): Analog XI aus 0.22 g VII und 0.32 g 3-Äthyl-2-methyl-benzselenazoliumperchlorat. Grün glänzende Kristalle (aus Eisessig/Acetanhydrid, 1:1), Schmp. 230–232°.

$C_{25}H_{20}NOSe]ClO_4$ (528.8) Ber. Cl 6.70 N 2.65 Gef. Cl 6.61 N 2.80

[Xanthen-(9)]-[1.3.3-trimethyl-indolin-(2)]-trimethincyaninperchlorat (XIII): Analog XI aus 0.22 g VII und 0.26 g Perchlorat der Fischerbase. Grün glänzende Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 246–248°.

$C_{27}H_{24}NO]ClO_4$ (477.9) Ber. C 67.85 H 5.06 Gef. C 67.99 H 5.26

[Xanthen-(9)]-[benzopyran-(2)]-trimethincyaninperchlorat (XIV): Analog XI aus 0.22 g VII und 0.24 g 2-Methyl-benzopyryliumperchlorat⁹⁾. Grün glänzende Nadeln, Schmp. 217 bis 220°.

$C_{25}H_{17}O_2]ClO_4$ (498.8) Ber. C 66.90 H 3.82 Gef. C 66.99 H 3.94

[*Xanthen-(9)*]-[*1-methyl-chinolin-(2)*]-trimethincyaninperchlorat (*XV*): Analog XI aus 0.22 g *VII* und 0.26 g *N-Methyl-chinaldiniumperchlorat*. Schwarzgrünlänzende Kristalle, Schmp. 254–256°.

$C_{26}H_{20}NO[ClO_4]$ (461.9) Ber. C 67.60 H 4.37 Gef. C 67.63 H 4.34

[*Xanthen-(9)*]-[*4,6-diphenyl-pyran-(2)*]-trimethincyaninperchlorat (*XVI*): Analog XI aus 0.22 g *VII* und 0.35 g *2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat*. Schwarzviolette glänzende Nadelchen. Schmp. 247–250°.

$C_{33}H_{23}O_2[ClO_4]$ (550.9) Ber. C 71.93 H 4.21 Gef. C 71.68 H 4.28

[*Xanthen-(9)*]-[*1-äthyl-4,6-diphenyl-pyridin-(2)*]-trimethincyaninperchlorat (*XVII*): 0.2 g *XVI* werden in 15 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 2 ccm 33-proz. alkoholischer Äthylamin-Lösung erhitzt, bis Farbumschlag nach Orangerot eingetreten ist und eine Probe mit Eisessig nicht mehr bläulich wird. Dann wird das Farbsalz durch Zusatz von Wasser gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Braune Nadeln, Schmp. 230–232°.

$C_{35}H_{28}NO[ClO_4]$ (578.1) Ber. C 72.72 H 4.88 Gef. C 72.78 H 4.94

[*Xanthen-(9)*]-[*1-äthyl-chinolin-(4)*]-trimethincyaninperchlorat (*XVIII*): Analog XI aus 0.22 g *VII* und 0.27 g *N-Äthyl-lepidiniumperchlorat*. Grünglänzende Nadeln, Schmp. 254 bis 256°.

$C_{27}H_{22}NO[ClO_4]$ (475.9) Ber. C 68.14 H 4.66 Gef. C 68.11 H 4.70

[*Xanthen-(9)*]-[*10-methyl-acridin-(9)*]-trimethincyaninperchlorat (*XIX*): Analog XI aus 0.22 g *VII* und 0.31 g *9,10-Dimethyl-acridiniumperchlorat*. Grünglänzende Nadeln, Schmp. 218–220°.

$C_{30}H_{22}NO[ClO_4]$ (511.9) Ber. C 70.38 H 4.33 Gef. C 70.20 H 4.40

[*Xanthen-(9)*]-[*thioxanthen-(9)*]-trimethincyaninperchlorat (*XX*): Analog XI aus 0.22 g *VII* und 0.31 g *9-Methyl-thioxanthylumperchlorat*. Schwarzviolette glänzende Kriställchen, Schmp. 202–206°.

$C_{29}H_{19}OS[ClO_4]$ (514.9) Ber. C 67.63 H 3.72 S 6.23 Gef. C 67.40 H 3.75 S 5.84

9-[ω,ω-Diphenyl-divinyl]-xanthylumperchlorat (XXI): Zu einer heißen Lösung von 0.22 g *VII* und 0.18 g *Diphenyl-äthyl*en in 5 ccm Acetanhydrid gibt man vorsichtig einige Tropfen eines Gemisches von 5 Tln. Eisessig, 1 Tl. Perchlorsäure (70% und 5 ccm Acetanhydrid¹²⁾). Allmählich kristallisiert das Farbsalz aus. Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 222–225°.

$C_{29}H_{21}O[ClO_4]$ (484.9) Ber. C 71.82 H 4.37 Gef. C 71.90 H 4.31

9-[ω-(4-Methoxy-phenyl)-ω-phenyl-divinyl]-xanthylumperchlorat (XXII): Analog XXI aus 0.22 g *VII* und 0.20 g *α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthyl*en. Kupferrotglänzende Kristalle, Schmp. 204–206°.

$C_{30}H_{23}O_2[ClO_4]$ (514.9) Ber. C 69.97 H 4.50 Gef. C 69.80 H 4.85

9-[ω,ω-Bis-(4-methoxy-phenyl)-divinyl]-xanthylumperchlorat (XXIII): Analog XXI aus 0.22 g *VII* und 0.22 g *α,α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthyl*en. Goldglänzende Kristalle, Schmp. 223–227°.

$C_{31}H_{25}O_3[ClO_4]$ (544.9) Ber. C 68.32 H 4.62 Gef. C 68.40 H 4.71

¹²⁾ Zuerst mischt man Eisessig und Perchlorsäure und gibt dann bei guter Kühlung unter dauerndem Schütteln Acetanhydrid in kleinen Anteilen zu. Mit jedem neuen Zusatz wartet man, bis die Wärmetönung abgeklungen ist.

9-[ω -Phenyl- ω -dimethylaminophenyl-divinyl]-xanthylumperchlorat (XXIV): Analog XXI aus 0.22 g VII und 0.23 g α -Phenyl- α -dimethylaminophenyl-äthylen. Grünglänzende Nadelchen, Schmp. 189–192°.

$C_{31}H_{26}NO]ClO_4$ (527.9) Ber. C 70.52 H 4.96 N 2.65 Gef. C 70.48 H 4.91 N 2.68

9-[ω , ω -Bis-(dimethylamino-phenyl)-divinyl]-xanthylumperchlorat (XXV): Analog XXI aus 0.22 g VII und 0.26 g α , α -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen. Grünglänzende Nadelchen, Schmp. 217–218°.

$C_{33}H_{31}N_2O]ClO_4$ (571.0) Ber. C 69.40 H 5.47 N 4.91 Gef. C 69.10 H 5.56 N 4.95

[Xanthen-(9)]-[acetylaceton]-dimethinmerocyanin (XXVI): 0.22 g VII werden mit 0.10 g Acetylaceton in 5 ccm Pyridin und einigen Tropfen Piperidin zum Sieden erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird nach etwa 10 Min. mit Wasser gefällt. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 122–124°.

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 78.96 H 5.27

[Xanthen-(9)]-[dibenzoylmethan]-dimethinmerocyanin (XXVII): Analog XXVI aus 0.22 g VII und 0.22 g Dibenzoylmethan. Ziegelrote Nadeln, Schmp. 167–169°.

$C_{30}H_{20}O_3$ (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 84.20 H 4.85

[Xanthen-(9)]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]-dimethinmerocyanin (XXVIII): Aus 0.22 g VII und 0.18 g 1-Phenyl-3-pyrazolon-(3) in Pyridin analog XXVI. Braune Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 204–207°.

$C_{23}H_{18}N_2O_2$ (378.4) Ber. C 79.35 H 4.79 Gef. C 79.45 H 4.86

[Xanthen-(9)]-[barbitursäure]-dimethinmerocyanin (XXIX): Aus 0.22 g VII und 0.13 g Barbitursäure analog XXVIII. Ziegelrote Nadeln, Schmp. 330°.

$C_{19}H_{12}N_2O_4$ (332.3) Ber. C 68.67 H 3.64 Gef. C 68.86 H 3.76

[Xanthen-(9)]-[cyanessigester]-dimethinmerocyanin (XXX): Aus 0.22 g VII und 0.11 g Cyanessigester analog XXVIII. Orangerote Kristalle (aus Alkohol), Schmp. 142–144°.

$C_{20}H_{13}NO_3$ (317.3) Ber. C 75.69 H 4.76 Gef. C 75.72 H 4.83

[Xanthen-(9)]-[malodinitril]-dimethinmerocyanin (XXXI): Aus 0.22 g VII und 0.07 g Malodinitril analog XXVIII. Rote Nadeln, Schmp. 238–241°.

$C_{18}H_{10}N_2O$ (270.3) Ber. C 79.89 H 3.79 Gef. C 79.95 H 3.74

[Xanthen-(9)]-[p-nitro-benzylcyanid]-dimethinmerocyanin (XXXII): Aus 0.22 g VII und 0.16 g p-Nitro-benzylcyanid analog XXVIII. Braune Nadelchen, Schmp. 228–230°.

$C_{23}H_{14}N_2O_3$ (366.3) Ber. C 75.40 H 3.85 Gef. C 75.45 H 3.93

[Xanthen-(9)]-[cumaranon]-dimethinmerocyanin (XXXIII): Man erhitzt eine Spatelspitze kristallisierte Borsäure in 10 ccm Acetanhydrid, bis unter heftiger Reaktion Lösung erfolgt ist. Dann gibt man 0.22 g VII und 0.14 g Cumaranon hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Beim Erkalten fällt das Merocyanin aus. Rote Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 175–177°.

$C_{23}H_{14}O_3$ (338.3) Ber. C 81.64 H 4.17 Gef. C 81.69 H 4.22

[Xanthen-(9)]-[3-hydroxy-thionaphthen]-dimethinmerocyanin (XXXIV): Aus 0.22 g VII und 0.15 g 3-Hydroxy-thionaphthen analog XXXIII. Braunrote Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 231–234°.

$C_{23}H_{14}O_2S$ (354.4) Ber. C 77.94 H 3.98 Gef. C 77.96 H 3.91

[*Xanthen-(9)*]-[*indoxyl*]-*dimethinmerocyanin* (XXXV): 0.22 g VII und 0.14 g *Indoxyl* werden in 3 ccm Pyridin mit 3 Tropfen Piperidin einige Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der intensiv bläulich-rotten Lösung wird das Merocyanin mit Wasser ausgefällt. Schwarze messingglänzende Kristalle (aus Ligroin), Schmp. 162°.

$C_{23}H_{15}NO_2$ (337.3) Ber. C 81.88 H 4.48 Gef. C 81.85 H 4.61

[*Xanthen-(9)*]-[*indandion*]-*dimethinmerocyanin* (XXXVI): Aus 0.22 g VII und 0.15 g *Indandion* analog XXVIII. Dunkelrote glänzende Kristalle, Schmp. 241–242°.

$C_{24}H_{14}O_3$ (350.3) Ber. C 82.27 H 4.03 Gef. C 82.17 H 4.09

[*Xanthen-(9)*]-[*bindon*]-*dimethinmerocyanin* (XXXVII): Analog XXXIII aus 0.22 g VII und 0.27 g *Bindon*. Schwarze Kriställchen (aus Eisessig/Acetanhydrid, 1:1), Schmp. 227–228°.

$C_{33}H_{18}O_4$ (478.9) Ber. C 82.83 H 3.79 Gef. C 82.70 H 3.95

KARL ZIEGLER, HERBERT LEHMKUHL
und EBERHARD LINDNER¹⁾

Elektrolyse einiger komplexer Organo-aluminium- Verbindungen an indifferenten Anoden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr)

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Diäthyl-aluminium-hydrid gibt mit Komplexen der allgemeinen Formel $Na[Al(C_2H_5)_3X]$ ($X = C_2H_5, H$ oder F), ferner mit $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ sowie mit NaH und NaF flüssige, mit dem Hydrid nicht mischbare Phasen, in denen auf 1 Grammatom Natrium insgesamt etwa 4 Mole Organo-aluminium Verbindung kommen. Dadurch ist es möglich, stark hydridhaltige komplexe Elektrolyte herzustellen. — An Anoden aus Kupfer und Silber scheiden derartige Elektrolyte bei genügend hohem Hydridgehalt bevorzugt Wasserstoff ab. Die Wasserstoffabscheidung wird mit steigender Temperatur und durch Bewegen der Anode noch erhöht. — An Platin, Nickel und Eisen entstehen Äthan, wenig Äthylen und Butan, dieses letzte besonders an Eisen. Andere Metalle nehmen eine Mittelstellung ein. — Das Prinzip eines Verfahrens zur Raffination von Aluminium wird beschrieben, bei dem Rohaluminium mit Wasserstoff und Aluminiumtriäthyl in hydridhaltige Aluminiumäthyl-Verbindungen übergeführt und aus diesen elektrolytisch reines Aluminium gewonnen wird, wobei an der Anode Wasserstoff und hydridarmes Aluminium-triäthyl entstehen, die zum Auflösen neuen Aluminiums dienen.

Vor einiger Zeit haben wir über die Elektrolyse gewisser komplexer Organo-aluminium-Verbindungen berichtet²⁾. Dabei wurde unter Verwendung von Anoden

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertat. von EBERHARD LINDNER, Techn. Hochschule Aachen 1957.

²⁾ K. ZIEGLER und H. LEHMKUHL, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 414 [1956].