

ROBERT WIZINGER und WALTER HALDEMANN¹⁾

Zur Kenntnis der Pyrilo- und Pyridinomethine

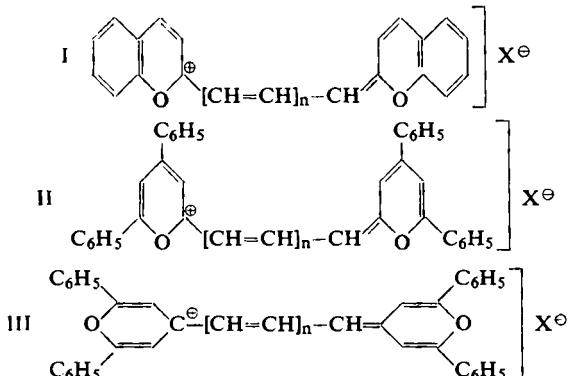
Aus dem Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(Eingegangen am 11. April 1960)

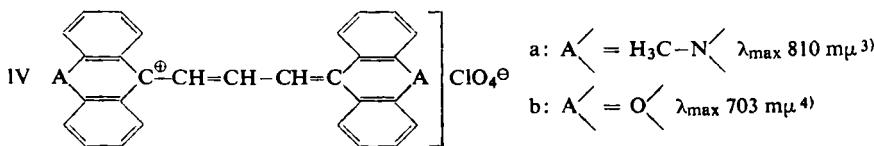
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese symm. und unsymm. 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-methine sowie diejenige einiger unsymm. Flavylomethine wird beschrieben. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe werden in großen Zügen erörtert, insbesondere wird die verschiedenartige Wirkung anellierter Benzolringe und α -ständiger Phenylgruppen bei Pyrilo- und Pyridinomethinen mit γ -ständiger Methinkette untersucht.

In den Jahren 1933–1935 wurden von O. RIESTER und R. WIZINGER die ersten symmetrischen Pyrylocyanine der Typen I–III dargestellt²⁾.



Diese Pyrylocyanine absorbieren bei längeren Wellen als die entsprechenden Pyridinocyanine. Man könnte sich durch diesen Befund verleiten lassen anzunehmen, daß die Pyrylocyanine ganz allgemein tiefer farbig sind als die Pyridinocyanine. Ein solcher Rückschluß wäre jedoch voreilig. Spätere Untersuchungen haben nämlich ergeben, daß auch der umgekehrte Fall eintreten kann. So absorbieren die Acridinomethine bei längeren Wellen als die Xanthylomethine, z. B.



¹⁾ Dissertat. WALTER HALDEMANN, Univ. Basel 1956.

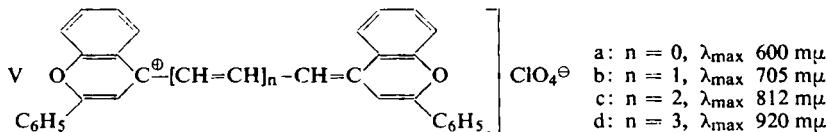
²⁾ Dissertat. OSKAR RIESTER, Univ. Bonn 1937; R. WIZINGER, Angew. Chem. **51**, 895 [1939].

³⁾ Dissertat. HANS RICKLI, Univ. Zürich 1945; Dissertat. RUDOLF HOZ, Univ. Basel 1956; R. WIZINGER, Chimia [Zürich] **8**, 259 [1954].

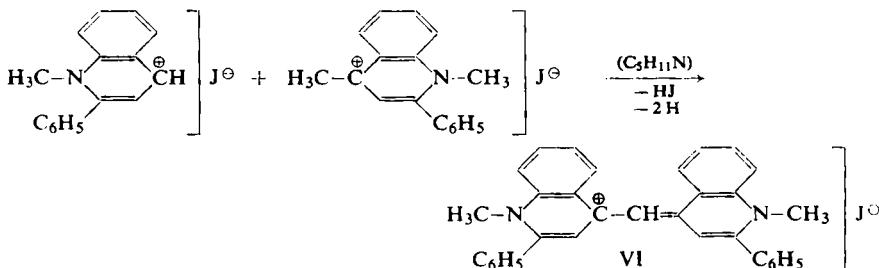
⁴⁾ Dissertat. URS ARNI, Univ. Basel 1956; R. WIZINGER und U. ARNI, Chem. Ber. **92**, 2309 [1959].

Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß das Pyrylium- und das Pyridiniumsystem auf Anellierung und Anbringung von Arylgruppen in α - und γ -Stellung sehr verschieden stark ansprechen. Um diese interessanten Beziehungen klar zu erfassen, ist es nötig, systematisch die analogen Reihen der Pyrrolo- und Pyridinocyanine mit und ohne Anellierung, mit und ohne Phenylgruppen in α - und γ -Stellung zu untersuchen. Im folgenden sei zu dieser Problemstellung ein kleiner Beitrag geliefert.

Vor einigen Jahren haben H. VON TOBEL und R. WIZINGER die symmetrischen Flavylocyanine (V) beschrieben⁵⁾.

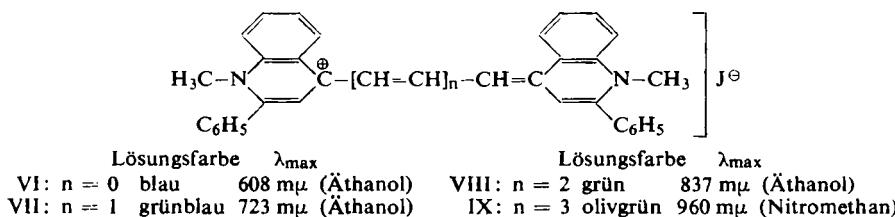


Nunmehr haben wir die entsprechenden Pyridinocyanine mit >NCH_3 -Ringschluß dargestellt. Das Monomethin wurde durch Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat und 2-Phenyl-lepidin-jodmethylat mit Piperidin erhalten:



Diese Reaktion entspricht der Bildung von Cyaninblau aus Chinolinium- und Lepidiniumsalz und derjenigen des Flavylomonomethins aus Flavylium- und 4-Methyl-flavyliumsalz⁵⁾. Für das Trimethin wurde die klassische Methode mit Orthoameisen-säureester angewandt. Einige Vorversuche zur Darstellung des Pentamethins mit Hilfe des üblichen Malondialdehyd-dianil-hydrochlorids führten zu einem Gemisch von Pentamethin und Kondensationsprodukt 1:1, dagegen verlief die Kondensation mit Propargylacetal in Pyridin erfolgreich. Die Synthese des Heptamethins gelang mit dem vielfach angewandten Chlorid des Glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anils] bei Verwendung von Natriummethylat als Kondensationsmittel.

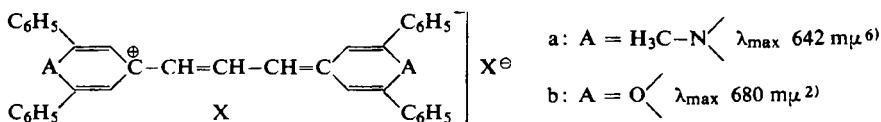
Somit steht nun folgende Reihe zur Verfügung:



⁵⁾ R. WIZINGER, Chimia [Zürich] 6, 243 [1952]; R. WIZINGER und H. VON TOBEL, Helv. chim. Acta 40, 1305 [1957].

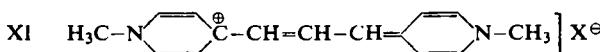
Das Lösungsmittel hat einen gewissen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums. So liegt das Maximum des Pentamethins in Pyridin bei 848 m μ , dasjenige des Heptamethins in Chloroform bei 980 m μ . Solche Verschiebungen wurden bekanntlich auch schon in anderen Reihen beobachtet. Solange die Lösungsmittelleinflüsse aber nicht scharf erfaßt sind, wird man beim Vergleich analoger Reihen die Maxima nur größtenordnungsmäßig einsetzen.

Zunächst stellen wir fest, daß sich die 2-Phenyl-chinolincyanine hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima von ihren O-Analogen, den Flavylocyaninen (V) nicht sehr erheblich unterscheiden. Sie sind das Zwischenglied zwischen den Acridinomethinen (z. B. IVa, λ_{\max} 810 m μ), die bei längeren Wellen absorbieren als die Xanthylomethine (z. B. IVb, λ_{\max} 703 m μ) und den [4-(2,6-Diphenyl-pyridino)]-cyaninen, die bei kürzeren Wellen absorbieren als die [4-(2,6-Diphenyl-pyrro)]-cyanine, z. B.

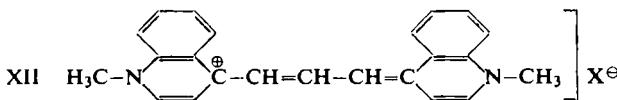


Da auch die unsubstituierten 4-Pyridino- und 4-Chinocyanine bekannt sind, besteht nun die Möglichkeit, den Einfluß der Anellierung in α , β -Stellung und der Phenyllierung in α -Stellung zu erfassen. Dies sei am Beispiel der Trimethine dargelegt:

Der Grundkörper (XI) hat sein Maximum bei 603 m μ ⁷⁾.



Die Einführung von Phenylresten in die vier α -Stellungen (Xa) hat den relativ geringen bathochromen Effekt von zusammen nur rund 40 m μ zur Folge. Wesentlich stärker wirkt die Anellierung, wie aus dem Vergleich des Pyridinomethins XI, λ_{\max} 603 m μ , mit dem Chinotrimethin XII, λ_{\max} 706 m μ ,



und dem Acridinotrimethin IVa, λ_{\max} 810 m μ , hervorgeht; die bathochromen Effekte machen also rund 100 bzw. 200 m μ aus, d. h. rund das Fünffache der Phenyllierung. Geringfügig ist auch die Wirkung der Phenyllierung beim Übergang von den Bis-[4-(1-methyl-chinolin)]-cyaninen zu den Bis-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-cyaninen; der bathochrome Effekt bewegt sich in der Größenordnung von 20 m μ (z. B. bei VII und XII 17 m μ).

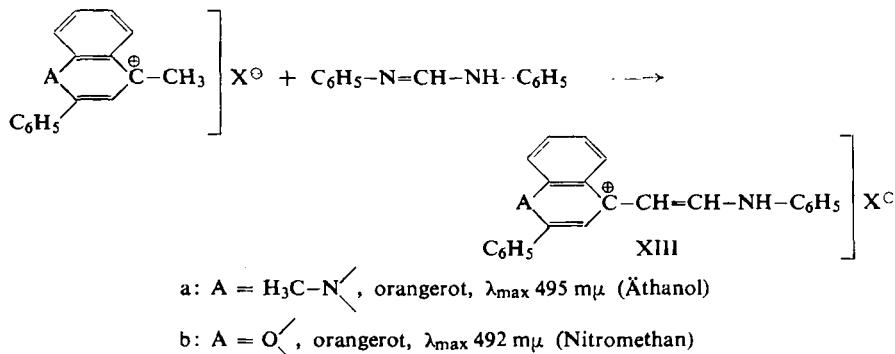
Da die unsubstituierten Pyrro- und Benzopyrrolocyanine mit γ -ständiger Methinkette noch nicht bekannt sind, können über die Wirkung der Anellierung und Phenyllierung noch keine zahlenmäßigen Angaben gemacht werden, wohl aber ist es möglich, die relative Wirkung abzuschätzen. Das Bis-[4-(2,6-diphenyl-pyrro)]-trimethin-

⁶⁾ Dissertat. HANS KLING, Univ. Basel 1960.

⁷⁾ E. ROSENHAUER und FR. BARLET, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2729 [1929].

cyanin (III, $n = 1$) zeigt λ_{\max} 680 m μ ²⁾, das Flavylotrimethin 705 m μ ⁵⁾ und das Xanthylotrimethin IVb⁴⁾ 703 m μ . Die Maxima liegen also nahe beieinander. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zu den γ -Pyridinocyaninen bei den γ -Pyrilocyaninen die Wirkungen der Anellierung und Phenylierung sich nur wenig unterscheiden. So wird es verständlich, daß durch Anellierung die Pyridinocyanine die Pyrilocyanine überholen können.

Erhitzt man 2-Phenyl-lepidin-jodmethylat bzw. 4-Methyl-flavyliumperchlorat mit Diphenylformamidin, so bilden sich unter Abspaltung von Anilin die Anilsalze der entsprechenden ω -Aldehyde:

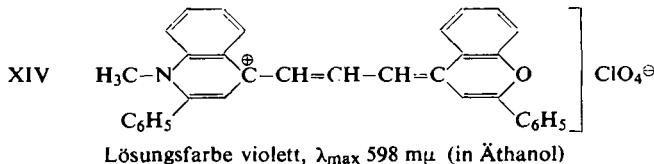


Daneben entstehen auch gewisse Mengen der Trimethine, doch ist die Abtrennung durch Extrahieren mit Alkohol leicht möglich.

Das Jodid XIIIa läßt sich über die freie Schiffsche Base leicht in das Perchlorat überführen. Für manche Kondensationen ist die Verwendung der Schiffschen Base bzw. des Perchlorats zweckmäßiger als die des Jodids. Mit diesen beiden neuen ω -Aldehydderivaten läßt sich nun eine große Zahl unsymmetrischer Methine und Merocyanine bequem darstellen.

Wir haben eine ganze Reihe solcher Farbstoffe aufgebaut unter Verwendung sowohl der in der Methinchemie üblichen Ausgangsmaterialien als auch einiger bisher kaum benutzter Komponenten mit aktiver Methyl- bzw. Methylengruppe. Ihre eingehende Besprechung muß einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben. An dieser Stelle seien nur einige Substanzen angeführt, die für das hier zur Erörterung stehende Problem von besonderem Interesse sind.

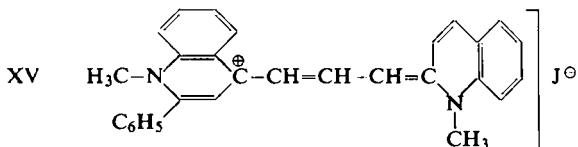
Als Typus bemerkenswert ist das [4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[4-flavylo]-trimethincyaninperchlorat XIV (aus XIIIb und 1-Methyl-2-phenyl-lepidiniumperchlorat):



Auf den ersten Blick könnte die relativ kurzwellige Absorption merkwürdig erscheinen. Dieses Farbsalz ist das Zwischenglied von Flavylotrimethin (Vb) und dem analo-

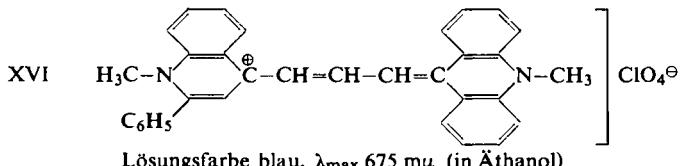
gen 2-Phenyl-chinolintrimethin (VII). Nach der bekannten „Mittelwertsregel“⁸⁾ soll bei einem unsymmetrischen Cyanin das Maximum in dem aus den beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwert liegen, wenn die beiden Endglieder trotz verschiedener Struktur gleiche Basizität besitzen. Bei ungleicher Basizität würde das Maximum nach umso kürzeren Wellen zurückfallen, je größer der Unterschied der Basizitäten ist⁹⁾. Nun wirkt $-\text{O}-$ wesentlich schwächer basizitätsverstärkend als $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, d. h. Farbsalz XIV ist trotz scheinbarer Symmetrie im Formelbild hinsichtlich der Basizitäten der Endglieder stark unsymmetrisch. Dementsprechend zeigt das Maximum die starke Abweichung von $-116 \text{ m}\mu$ (Mittelwert aus Vb und VII: $714 \text{ m}\mu$).

Gering wird die negative Abweichung vom Mittelwert, wenn dem 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-Ring am anderen Ende der Methinkette einer der in der Methinchemie üblichen *N*-alkylierten Stickstoffheterocyclen gegenübersteht, wie z. B. der Indolin-, Benzoxazol-, Benzthiazol- oder Chinolinring in 2- bzw. 4-Stellung. Als Beispiel sei angeführt das [4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[2-(1-methyl-chinolin)]-trimethincyanin XV (aus der Base von XIIIa und Chinaldin-jodmethylat):



Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\text{max}} 663 \text{ m}\mu$ (in Äthanol); Abweichung vom Mittelwert $-2 \text{ m}\mu$

Auffallend stark ist aber die Abweichung beim [4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[9-(10-methyl-acridin)]-trimethincyanin XVI (aus der Base von XIIIa und 9,10-Dimethyl-acridiniumperchlorat):



Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\text{max}} 675 \text{ m}\mu$ (in Äthanol)

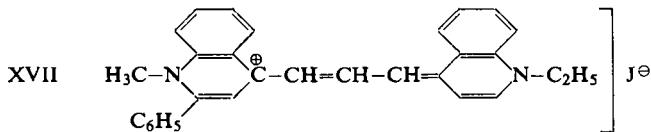
Der Mittelwert wäre $766 \text{ m}\mu$. Die Abweichung erreicht also den hohen Betrag $-91 \text{ m}\mu$, obwohl beide Ringsysteme das gleiche Auxochrom enthalten. Dies deutet darauf hin, daß das unbesetzte Elektronenpaar der NCH_3 -Gruppe des Acridinrings in geringerem Maße anteilig werden kann als dasjenige des Phenylchinolinrings.

Die durch die geringere Basizität des Acridinsystems hervorgerufene negative Abweichung vom Mittelwert hat zur Folge, daß das Acridinmethin bei kürzeren

⁸⁾ S. z. B. L. G. S. BROOKER, Frontiers in Chemistry, Vol. III, 102, Interscience Publishers, New York 1945.

⁹⁾ Mit Nachdruck sei darauf hingewiesen, daß bei der Deutung dieser Abweichungen vor allem bei Farbstoffen mit kurzer Methinkette Vorsicht am Platze ist. Außer sterischen Momenten können auch andere Einflüsse, deren Natur noch nicht mit Sicherheit erkannt ist, das Bild verschleieren. In neuerer Zeit sind auch Abweichungen nach längeren Wellen beobachtet worden. (J. Nyss und A. VAN DORMAEL, Bull. Soc. chim. belges 65, 809 [1956]; L. SÖDER und R. WIZINGER, Helv. chim. Acta 42, 1733, 1779 [1959].)

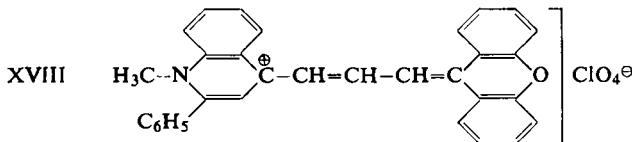
Wellen absorbiert als das entsprechende Chinolinmethin XVII (aus der Base von XIIIa und Lepidin-jodäthylat):



Lösungsfarbe grünblau, λ_{\max} 718 m μ (in Äthanol), Mittelwert 716 m μ

Beim Übergang zum unsymmetrischen Acridinmethin XVI wirkt die Anellierung also beachtlich hypsochrom (-43 m μ).

Nun wird auch verständlich, daß beim [4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[9-xanthyl]-trimethincyanin XVIII (aus 1-Methyl-2-phenyl-lepidiniumperchlorat und 9-Methylen-xanthen- ω -aldehyd⁴⁾ die Abweichung nach kürzeren Wellen ganz besonders groß wird:

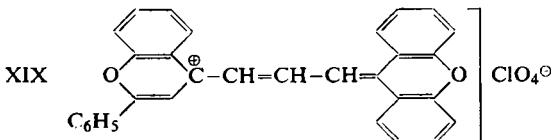


Lösungsfarbe blaurot, λ_{\max} 510 m μ (in Nitromethan)

Sie beträgt -203 m μ ! (Mittelwert 713 m μ).

Vergleichen wir mit dem unsymmetrischen Flavylomethin XIV, so stellen wir fest, daß auch hier die Anellierung stark hypsochrom gewirkt hat (-88 m μ).

Hypsochrome Wirkung der Anellierung begegnet uns auch beim Vergleich des symmetrischen Flavylotrimethins Vb mit dem [4-Flavylo]-[9-xanthyl]-trimethin XIX (aus 9-Methylen-xanthen- ω -aldehyd und 4-Methyl-flavyliumperchlorat):

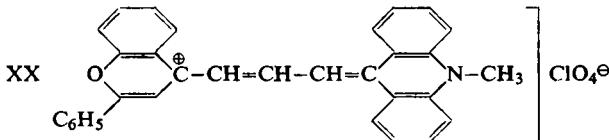


Lösungsfarbe blaugrün, λ_{\max} 660 m μ (in Nitromethan)

Das Maximum des symmetrischen Xanthylmethins (703 m μ) liegt nahezu an der gleichen Stelle wie dasjenige des symmetrischen Flavylotrimethins (705 m μ). Der Mischtyp aber zeigt eine Abweichung vom Mittelwert (704 m μ) von -44 m μ , weil das Xanthenesystem schwächer basisch ist als das Flavyliumsystem.

Im Gegensatz hierzu stellen wir bathochrome Wirkung der Anellierung fest beim Übergang vom [4-Flavylo]-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-trimethin XIV (λ_{\max} 598 m μ) zum [4-Flavylo]-[9-(10-methyl-acridin)]-trimethin XX (aus XIIIb und 9,10-Dimethyl-acridiniumperchlorat). Dies ist durchaus verständlich. Das N-Methyl-acridin-System ist weniger basisch als das 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-System. Bei XX ist der Unterschied der Basizitäten der Endglieder also geringer als bei XIV. Infolgedessen wird auch die Abweichung vom Mittelwert geringer; sie sinkt von -116 m μ

bei XIV auf $-80\text{ m}\mu$ bei XX. Da außerdem der Mittelwert bei XX mit $755\text{ m}\mu$ größer ist als bei XIV mit $714\text{ m}\mu$, wirkt sich insgesamt die Anellierung hier bathochrom aus (+77 m μ).



Lösungsfarbe grünlich blau, $\lambda_{\max} 675\text{ m}\mu$ (in Nitromethan)

Wenn durch Anellierung an einem Endglied eines unsymmetrischen Cyanins der Unterschied der Basizitäten verringert wird, nimmt die Abweichung vom Mittelwert ab, wird er vergrößert, so nimmt die Abweichung vom Mittelwert zu. Es hängt nun von der Größe dieser Abweichung ab, ob der ursprüngliche bathochrome Einfluß der Anellierung überkompensiert wird oder nicht.

Mit der Abrundung des Gebietes, insbesondere mit der Untersuchung der Pyrro- und Pyridinocyanine mit 2-ständiger Methinkette, sind wir zur Zeit beschäftigt. Wir bitten uns die ungestörte Bearbeitung überlassen zu wollen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-monomethincyaninjodid (VI): 400 mg 2-*Phenyl-chinolin-jodmethylyat*, 400 mg 2-*Phenyl-lepidin-jodmethylyat*¹⁰⁾ und 8 ccm Piperidin werden 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der auskristallisierte Farbstoff wird in Chloroform gelöst und durch Überschichten mit Tetrachlorkohlenstoff wieder abgeschieden. Goldglänzende Kristalle, Schmp. 253–254° (aus Äthanol). Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max} 608\text{ m}\mu$ (in Äthanol).

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$ (578.2) Ber. C 68.51 H 4.71 Gef. C 68.56 H 4.73

Bis-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-trimethincyaninjodid (VII): 700 mg 2-*Phenyl-lepidin-jodmethylyat*, 150 mg *Orthoameisensäure-äthylester* und 8 ccm Acetanhydrid werden 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Goldglänzende Nadelchen, Schmp. 273–275° (aus Eisessig). Lösungsfarbe grünblau, $\lambda_{\max} 723\text{ m}\mu$ (in Äthanol).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{J}$ (604.2) Ber. C 69.53 H 4.84 Gef. C 69.25 H 4.93

Bis-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-pentamethincyaninjodid (VIII): 1.3 g 2-*Phenyl-lepidin-jodmethylyat*, 250 mg *Propargylacetal* und 10 ccm Pyridin werden 20 Min. auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten werden 100 ccm Wasser zugegeben. Goldglänzende Nadelchen, Schmp. 251–253° (aus Äthanol). Lösungsfarbe grün, $\lambda_{\max} 837\text{ m}\mu$ (in Äthanol).

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{J}$ (630.2) Ber. C 70.47 H 4.96 Gef. C 70.40 H 4.99

Bis-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-heptamethincyaninjodid (IX): 500 mg 2-*Phenyl-lepidin-jodmethylyat*, gelöst in 10 ccm Pyridin, und die methanol. Lösung von 250 mg *Glutacondial-dehyd-bis-[N-methyl-anil]-chlorid* werden vereinigt, auf 40–50° erwärmt und mit der Lösung von 0.1 g Natriummethylat in 2 ccm Methanol versetzt. Goldglänzende Kristalle, aus Nitromethan umkristallisiert, Schmp. 241–243°. Lösungsfarbe olivgrün, $\lambda_{\max} 960\text{ m}\mu$ (in Nitromethan).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{J}$ (656.2) Ber. C 71.34 H 5.07 Gef. C 71.41 H 5.11

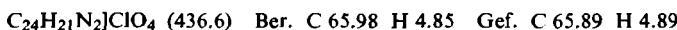
¹⁰⁾ D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. 67, 1582 [1945].

[4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[anilino]-dimethincyaninperchlorat (XIIIa)

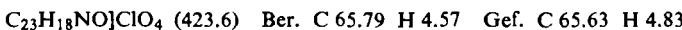
1. *Jodid*: 10 g *2-Phenyl-lepidin-jodmethylat* und 6 g *Diphenylformamidin* werden in einem auf 120° vorgeheizten Ölbad im Laufe von 45 Min. auf 180° erhitzt. Sobald die Masse zu sintern beginnt, wird dauernd mit einem Spatel umgerührt, damit sich abspaltendes Anilin entweichen kann. Rotes Pulver (aus Äthanol umkrist.).

2. *Freie Base*: Zur Lösung des *Jodids* in heißem Äthanol läßt man 20-proz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zutropfen. Man kocht kurz auf und gibt Wasser bis zur bleibenden Trübung zu. Orangerote Blättchen, Schmp. 155–157° (aus Äthanol).

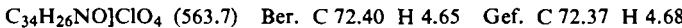
3. *Perchlorat*: Aus der heißen alkohol. Lösung der *Base* durch Zusatz der äquivalenten Menge 20-proz. Perchlorsäure. Aus Eisessig umkristallisiert, rote Nadelchen vom Schmp. 223–225°. Lösungsfarbe orangerot, λ_{\max} 495 m μ (in Äthanol).



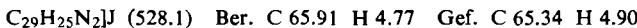
[4-Flavylo]-[anilino]-dimethincyaninperchlorat (XIIIb): 3 g *4-Methyl-flavyliumperchlorat* und 2 g *Diphenylformamidin* werden unter gutem Umrühren 5 Min. im Ölbad auf 150° erhitzt. Zur Abtrennung von mitentstandenem Trimethin wird mit 100 ccm Äthanol aufgekocht. Das Filtrat wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Aus Äthanol umkristallisiert, rote Nadelchen vom Schmp. 214–215°. Lösungsfarbe orangerot, λ_{\max} 492 m μ (in Nitromethan).



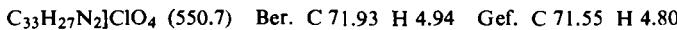
[4-Flavylo]-[4-(1-methyl-2-phenyl-chinolin)]-trimethincyaninperchlorat (XIV): 100 mg *XIIIb*, 100 mg *1-Methyl-2-phenyl-lepidiniumperchlorat* und 10 ccm Pyridin werden kurz zum Sieden erhitzt, mit 2 ccm Acetanhydrid versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Umkristallisieren aus Nitromethan + Methanol. Grüngolden glänzende Kristallchen, Schmp. 298–300°. Lösungsfarbe violett, λ_{\max} 598 m μ (in Äthanol).



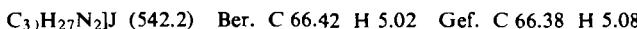
[4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[2-(1-methyl-chinolin)]-trimethincyaninjodid (XV): 300 mg *Base von XIIIa*, 250 mg *N-Methyl-chinaldiniumjodid* und 15 ccm Acetanhydrid werden 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Farbsalz wird mit Äther ausgefällt und aus Nitromethan + Methanol umkristallisiert. Metallisch grünglänzende Nadelchen, Schmp. 247–249°. Lösungsfarbe blau, λ_{\max} 663 m μ (in Äthanol).



[4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[9-(10-methyl-acridin)]-trimethincyaninperchlorat (XVI): 700 mg *Base von XIIIa*, 600 mg *9,10-Dimethyl-acridiniumperchlorat*³⁾ und 20 ccm Acetanhydrid werden 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der Farbstoff wird mit Äther ausgefällt und aus Nitromethan umkristallisiert. Metallisch grünglänzende Blättchen, Schmp. 250–253°. Lösungsfarbe blau, λ_{\max} 675 m μ (in Äthanol).

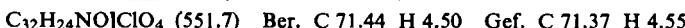


[4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[4-(1-äthyl-chinolin)]-trimethincyaninjodid (XVII): Darst. aus 300 mg *Base von XIIIa*, 300 mg *Lepidin-jodäthylat* und 10 ccm Acetanhydrid durch 15 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Goldglänzende Kristalle, Schmp. 240–242° (aus Eisessig oder Nitromethan umkrist.). Lösungsfarbe grünblau, λ_{\max} 718 m μ (in Äthanol).

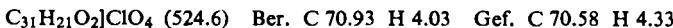


[4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)]-[9-xanthylo]-trimethincyaninperchlorat (XVIII): 100 mg *9-Methylen-xanthen- ω -aldehyd*⁴⁾, 150 mg *1-Methyl-2-phenyl-lepidiniumperchlorat* und 5 ccm Acetanhydrid werden 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten werden 4 ccm

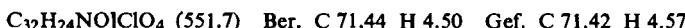
Eisessig zugegeben. Metallisch rotglänzende Kristalle, Schmp. 262–264° (aus Eisessig). Lösungsfarbe blaurot, λ_{\max} 510 m μ (in Nitromethan).



[4-Flavylo]-[9-xanthylo]-trimethincyaninperchlorat (XIX): 100 mg 9-Methylen-xanthen- ω -aldehyd, 150 mg 4-Methyl-flavyliumperchlorat und 5 ccm Acetanhydrid werden 15 Min. zu beginnendem Sieden erhitzt. Grünglänzende Kristalle, Schmp. 251–253° (aus Nitromethan). Lösungsfarbe blaugrün, λ_{\max} 660 m μ (in Nitromethan).



[4-Flavylo]-[9-(10-methyl-acridin)]-trimethincyaninperchlorat (XX): 400 mg XIIb, 300 mg 9,10-Dimethyl-acridiniumperchlorat und 20 ccm Acetanhydrid erwärmt man bis zur Lösung, gibt 2 ccm Pyridin zu und erhitzt noch 20 Min. auf dem Wasserbad. Der Farbstoff wird mit Äther ausgefällt und aus Nitromethan + Methanol umkristallisiert. Goldglänzende Nadelchen. Lösungsfarbe grünstichig blau, λ_{\max} 675 m μ (in Nitromethan).



EUGEN MÜLLER, HERMANN HAISS und WOLFGANG RUNDEL

Untersuchungen an Diazomethanen, XII¹⁾

Über das Kalium-methyldiazotat, ein „stabilisiertes Diazomethan“, und das Monomethylnitrosamin

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

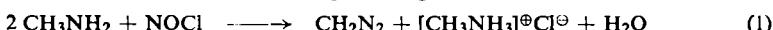
(Eingegangen am 29. Februar 1960)

Herrn Professor Dr. F. Arndt zu seinem 75. Geburtstag gewidmet

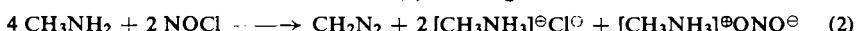
Bei geeigneter Arbeitsweise erhält man aus Methylamin, Nitrosylchlorid und Kaliummäthylat das reine stabile Kalium-methyldiazotat, das ein vorzügliches Methylierungsmittel darstellt, es ist sozusagen ein „stabilisiertes Diazomethan“. Als Primärprodukt dieser Reaktion wird mittels UV-Spektrums Monomethylnitrosamin nachgewiesen. Dieses ist instabil und existiert nur bei tiefen Temperaturen.

Wie bereits mitgeteilt wurde²⁾, gelang es uns, durch Umsetzung der tiefgekühlten ätherischen Lösungen von Methylamin und Nitrosylchlorid Diazomethan darzustellen.

Berücksichtigt man, daß nach Reaktionsgleichung (1)



freiwerdendes Wasser unter Umständen das Nitrosylchlorid auch bei tiefen Temperaturen zersetzen kann, so müßte man Gl. (1) wie folgt erweitern:



Wir bemühten uns zunächst, die hier noch ausstehende Entscheidung zu treffen.

¹⁾ XI. Mitteil.: E. MÜLLER, H. HUBER-EMDEN und W. RUNDEL, Liebigs Ann. Chem. 623, 34 [1959].

²⁾ E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 91, 466 [1958].