

amorph aus. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird es in Lösung gebracht: tiefgrüne, glänzende Nadeln (1,1 g). Umkristallisieren aus 96-proz. Äthylalkohol, unter Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure. Smp. über 360°.

Farbe der Lösungen: in heissem Äthylalkohol, Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Pyridin: rotviolett; in Nitrobenzol blauviolett. Beim Kochen mit Wasser tritt Entfärbung ein. In Alkohol + NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett.

$C_{18}H_{18}O_5NCl$  Ber. C 59,41 H 4,99% Gef. C 59,38 H 5,05%

### Zusammenfassung.

Durch Kondensation von 4-Methyleumarinen mit Phenolen und Phenoläthern werden 4-Methyl-flavyliumsalze synthetisiert. Die Methylgruppe in 4-Stellung übt einen gewissen hypsochromen Effekt aus.

Universität Basel, Institut für Farbenchemie.

## 211. Über einige 2-Phenyl-benzopyrilo-Cyanine

von Ch. Michaelidis und R. Wizinger.

(28. VI. 51.)

Durch Kondensation von 4-Methyleumarinen mit auxochromhaltigen aromatischen Verbindungen sind 2-Phenyl-4-methyl-benzopyryliumsalze (4-Methylflavyliumsalze) leicht zugänglich geworden<sup>1</sup>).

In 2- und 4-Methylpyryliumsalzen ist bekanntlich die Methylgruppe reaktionsfähig, und es sind schon häufig durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden Styrylpyryliumsalze dargestellt worden<sup>2</sup>). Mit den neuen 4-Methylflavyliumsalzen mussten nun ganz analog neue Styrylflavyliumsalze darstellbar sein, und es erschien denkbar, dass durch Kondensation mit Orthoameisensäureester auch symmetrische Flavylocyanine (Bis-4-[2-phenyl-benzopyrilo]-trimethincyanine) erhalten werden könnten<sup>3</sup>).

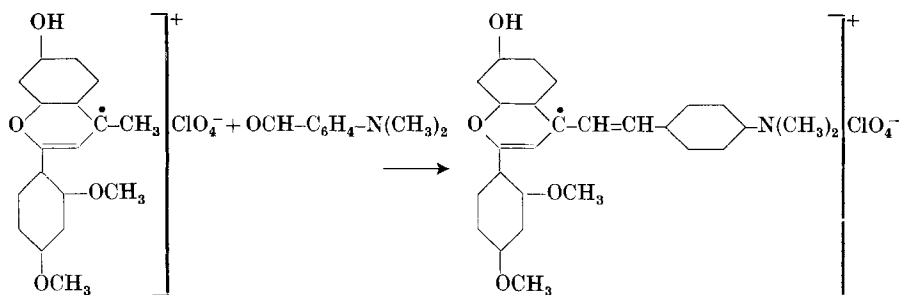
Wir haben zunächst einige Kondensationen mit Dimethylaminobenzaldehyd durchgeführt. Die Reaktionen verliefen glatt in der

<sup>1</sup>) Ch. Michaelidis & R. Wizinger, *Helv.* **34**, 1770 (1951).

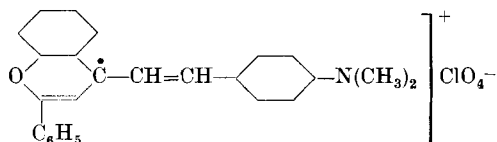
<sup>2</sup>) S. z. B.: W. Borsche, *A.* **393**, 35 (1912); **411**, 38 (1915). W. Dilthey & J. Fischer, *B.* **56**, 1012 (1923); **57**, 1653 (1924). J. S. Buck & I. M. Heilbronn, *C.* **1925** II, 37.

<sup>3</sup>) S. hierzu R. Wizinger, *Z. angew. Ch.* **51**, 895 (1938). In diesem Vortragsreferat sind die wichtigsten Grundtypen der von R. Wizinger & O. Riester untersuchten sym. Pyrylocyanine angeführt.

erwarteten Weise, und zwar in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und wenig Pyridin, z. B.:

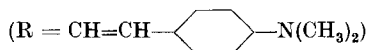


Die neuen Dimethylaminostyryl-flavyliumsalze leiten sich vom Grundkörper



ab durch Einführung von Auxochromen in die 7- und 8-Stellung sowie in den 2ständigen Arylrest. Das 4-Dimethylaminostyryl-flavylium-perchlorat wurde von *R. Wizinger & A. Luthiger* in anderem Zusammenhang dargestellt<sup>1)</sup>. Es löst sich in Eisessig blaugrün und zeigt darin  $\lambda_{\text{max}}$  680 m $\mu$ .


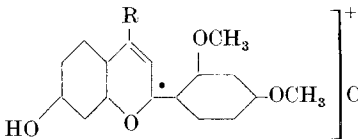
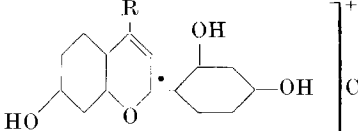
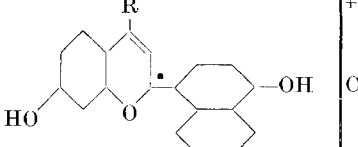
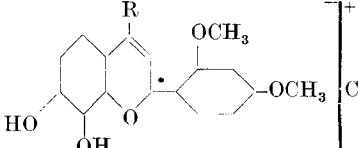
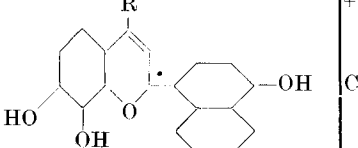
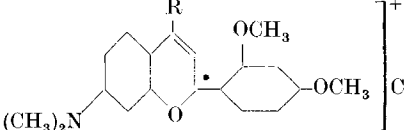
In der folgenden Tabelle (S. 1778) sind die Lösungsfarben in Alkohol (evtl. + etwas HClO<sub>4</sub>) und die Absorptionsmaxima der als Ausgangsmaterialien verwendeten 4-Methylflavyliumsalze (R = CH<sub>3</sub>) sowie der neu erhaltenen auxochromhaltigen 4-Dimethylaminostyryl-flavyliumsalze



zusammengestellt.

Die Farbsalze II und V haben ihr Maximum rund an der gleichen Stelle wie das eben erwähnte 4-Dimethylaminostyryl-flavyliumsalz, nämlich bei 680 m $\mu$  bzw. 685 m $\mu$ . Die anderen Farbsalze aber absorbieren bei kürzeren Wellen; bei I, III und IV weicht das Maximum um 10–15 m $\mu$  zurück, bei VI sinkt es sogar um 55 m $\mu$  auf 625 m $\mu$  ab. Bezogen auf das 4-Dimethylaminostyryl-flavyliumsalz haben also die Einführung von Auxochromen und der Ersatz der 2ständigen Phenylgruppe durch den  $\alpha$ -Naphtylrest nicht bathochrom, sondern in der Mehrzahl der Fälle sogar hypsochrom gewirkt.

<sup>1)</sup> *A. Luthiger*, Dissertation (im Druck).

Typus der Flavyliumsalze	R = CH <sub>3</sub>	R = CH=CH-  -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ia orange $\lambda_{\max}$ 470 m $\mu$ (Ib R = H, $\lambda_{\max}$ 484 m $\mu$ ) <sup>1)</sup>	I grün $\lambda_{\max}$ 670 m $\mu$
	IIa orange $\lambda_{\max}$ 476 m $\mu$ (IIb R = H, $\lambda_{\max}$ 490 m $\mu$ ) <sup>1)</sup>	II blau, grünstichig $\lambda_{\max}$ 680 m $\mu$
	IIIa rot $\lambda_{\max}$ 507 m $\mu$ (IIIb R = H, $\lambda_{\max}$ 522— 524 m $\mu$ ) <sup>1)</sup>	III grün $\lambda_{\max}$ 670 m $\mu$
	IVa rotorange $\lambda_{\max}$ 476— 478 m $\mu$	IV blaugrün $\lambda_{\max}$ 665 m $\mu$
	Va rot $\lambda_{\max}$ 516 m $\mu$	V blaugrün $\lambda_{\max}$ 640, 685 m $\mu$
	VIa rhodaminrot $\lambda_{\max}$ 530— 532 m $\mu$	VI blau $\lambda_{\max}$ 542, 625 m $\mu$

Das unsubstituierte Flavyliumperchlorat (2-Phenyl-benzopyrylium-perchlorat) zeigt  $\lambda_{\max}$  395 m $\mu$ <sup>2)</sup>, 4-Dimethylaminostyryl-flavylum-perchlorat  $\lambda_{\max}$  680 m $\mu$ ; die Dimethylaminostyrylgruppe verschiebt also in diesem Falle das Maximum um 285 m $\mu$  nach längeren Wellen. Vergleichen wir nun die Verbindungen Ib, IIb, IIIb (R = H) mit I, II, III, so sehen wir, dass hier der bathochrome Effekt der Dimethylaminostyrylgruppe auf 186, 190 und sogar 147 m $\mu$  heruntergegangen ist. In den anderen Fällen stehen uns die Flavyliumsalze

<sup>1)</sup> Ch. Michaelidis & R. Wizinger, *Helv.* **34**, 1761 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. Fussnote 2, S. 1765.

mit H in 4-Stellung zu solchen Vergleichen nicht zur Verfügung. Wir haben deshalb die analogen 4-Methyl-flavyliumsalze ( $R = CH_3$ ) herangezogen. Die Methylgruppe bewirkt, wie in der vorigen Arbeit dargelegt, einen mässigen hypsochromen Effekt, so dass die Differenzen zwar etwas grösser werden, doch ohne dass das Bild sich wesentlich ändert. Die stärkste bathochrome Wirkung beim Ersatz von  $-CH_3$  durch  $-CH=CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$  beobachten wir bei den Farbsalzpaaren I—Ia und II—Ia, wo sie rund 200  $m\mu$  beträgt. Bei IV—IVa ist sie noch rund 190  $m\mu$ , bei III—IIIa und V—Va rund 165  $m\mu$ , bei VI—VIa aber fällt sie ab auf rund 95  $m\mu$ ! Dabei steigen in der gleichen Reihenfolge die Absorptionsmaxima der 4-Methylflavyliumsalze! Wir sehen demnach, dass die bei kürzeren Wellen absorbierenden, schwächere Auxochrome enthaltenden Flavyliumsalze auf die Einführung des Dimethylaminostyrylrestes stärker ansprechen als die bei längeren Wellen absorbierenden Grundkörper mit stärkeren Auxochromen. So gelangt man von dem nur orangefarbenen ( $\lambda_{max}$  470  $m\mu$ ) Methylflavyliumsalz Ia mit dem nur mässig wirksamen Auxochrom  $-OH$  in 7-Stellung bei der Kondensation mit Dimethylaminobenzaldehyd zu einem Grün mit  $\lambda_{max}$  670  $m\mu$ , während das bereits schön rhodaminrote ( $\lambda_{max}$  530–32  $m\mu$ ) Methylflavyliumsalz VI mit dem starken Auxochrom  $-N(CH_3)_2$  nur ein Blau mit  $\lambda_{max}$  625  $m\mu$  liefert.

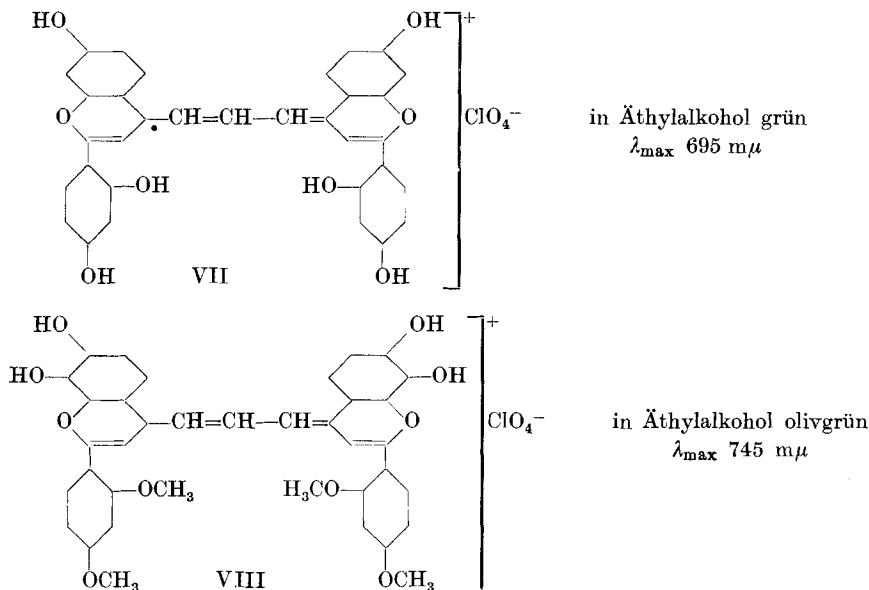
Schon verschiedentlich sind wir dieser Erscheinung begegnet, dass kürzerwellig absorbierende Grundsysteme auf die Einführung von Vinylen- und Arylgruppen evtl. mit Auxochromen stärker ansprechen als verwandte Grundsysteme, die bei längeren Wellen absorbieren. Man muss sich also vor dem Trugschluss hüten, dass die von einem relativ langwellig absorbierenden Grundsystem sich ableitenden Methinfarbstoffe sämtlich bei längeren Wellen absorbieren werden als die analogen Methinfarbstoffe aus einem bei kürzeren Wellen absorbierenden Grundkörper. Je nach der Auxochromempfindlichkeit der Grundkörper kann bei Einführung immer stärkerer Auxochrome und bei Verlängerung der Methinkette die Farbstoffreihe aus dem kurzwellig absorbierenden Grundkörper eine Reihe aus einem tieferfarbigen Grundkörper einholen und sogar überholen<sup>1)</sup>. Wir können diese Beziehungen beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis, im wesentlichen wenigstens, verstehen, doch muss die ausführliche Darlegung einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben.

Wir haben nun noch, zunächst nur zur Prüfung der Richtigkeit unserer Annahme, die Methylflavyliumperchlorate IIa und IVa der Kondensation mit Orthoameisensäureester nach *W. König*<sup>2)</sup> unter-

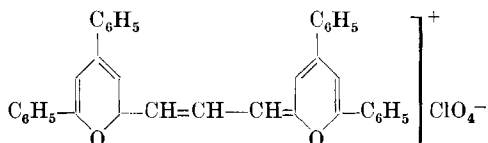
<sup>1)</sup> Siehe hierzu *P. Schölly*, Diss. Basel 1950; *W. Hofmann*, Diss. Basel 1951.

<sup>2)</sup> B. 55, 3293 (1922); D.R.P. 410 487.

worfen und erhielten tatsächlich auch die beiden Bis-4-(2-arylbenzopyrrolo)-trimethincyanin-perchlorate (sym. Flavylo-trimethine):



Wie alle symmetrischen Pyrylocyanine absorbieren auch diese Flavylocyanine bei relativ langen Wellen. Es sei nur hingewiesen auf das Bis-2-[4,6-diphenylpyrrolo-]trimethincyanin-perchlorat<sup>1)</sup>:



Sein Hauptmaximum liegt sogar bei rund 800 m $\mu$ .

Der weitere Ausbau der symmetrischen und unsymmetrischen Flavylocyanine ist in Angriff genommen.

### Experimenteller Teil.

I. 7-Oxy-4-(4'-dimethylaminostyryl)2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Zu einer Lösung von 0,8 g 7-Oxy-4-methyl-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat in 20 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (4:1) und 1,00 cm<sup>3</sup> Pyridin gibt man 0,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbad. Der aus der intensiv grünen Lösung nach dem Erkalten kristallin ausgeschiedene Farbstoff (0,9 g) wird abgesaugt, mit Eisessig und Äther ausgewaschen und aus einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (4:1) umkristallisiert.

Metallisch grünlänzende Nadeln. Zersp. 240°. Unlöslich in Äther, Benzol, Tetra-chlorkohlenstoff. Wenig löslich in Wasser, Chloroform. Gut löslich in Aceton, heissem

<sup>1)</sup> O. Riester, Diss. Bonn 1937; R. Wizinger, l. c.

Äthylalkohol, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol und Pyridin. Farbe der Lösungen grün. In Pyridin grün, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blau. In 85-proz. Ameisensäure schmutzig orange Lösung. In Alkohol + NaOH: rotviolett, beim Ansäuern grün. In konz. Schwefelsäure orange Lösung, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein amorpher violetter Niederschlag.

$C_{27}H_{26}O_8NCl$  Ber. C 61,40 H 4,97% Gef. C 61,18 H 5,00%

II. 7-Oxy-4-(4'-dimethylaminostyryl)-2-(2',4'-dioxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat I aus 1,1 g 7-Oxy-4-methyl-2-(2',4'-dioxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat, 0,45 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 10 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig–Essigsäureanhydrid (4:1) und 0,3 cm<sup>3</sup> Pyridin. 30 Min. auf dem Wasserbad. Das kristalline Rohprodukt (1,4 g) wird aus Aceton+Äthylalkohol unter Zusatz von Äther umkristallisiert.

Metallisch grünlänzende Nadeln. Zersp. 221°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei I. Farbe der Lösung blau. In Ameisensäure (85-proz.) grün. Alkoholische Lösung + NaOH: violett, allmählich Entfärbung; beim Ansäuern wieder blau. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser orange.

$C_{25}H_{22}O_8NCl$  Ber. C 60,06 H 4,43% Gef. C 59,89 H 4,42%

III. 7-Oxy-4-(4'-dimethylaminostyryl)-2-(4'-oxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat I aus 0,4 g 7-Oxy-4-methyl-2-(4'-oxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat, 0,15 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 10 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig–Essigsäureanhydrid (4:1) und 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin. 15 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt (0,43 g) aus Eisessig umkristallisieren.

Dunkelviolette Nadelchen. Zersp. 212° (Sintern ab 178°). Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei I. Farbe der Lösungen grün bis blaugrün. In Pyridin intensiv blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach blau. Alkoholische Lösung + NaOH: violett, beim Ansäuern wieder blaugrün. In konz. Schwefelsäure rotorange, beim Verdünnen mit Wasser amorpher violetter Niederschlag.

$C_{29}H_{24}O_7NCl$  Ber. C 65,22 H 4,53% Gef. C 65,19 H 4,57%

IV. 7,8-Dioxy-4-(4'-dimethylaminostyryl)-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Darstellung völlig analog dem Vorigen aus 0,42 g 7,8-Dioxy-4-methyl-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat).

Bronzeglänzende feine Nadelchen. Zersp. 227°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei I. Farbe der Lösungen grün bis blaugrün. In Pyridin grün, allmählich Umschlag nach rotviolett; beim Verdünnen mit Wasser intensiv blau. In heissem Wasser blaue Lösung. Alkoholische Lösung + NaOH: rotviolett, allmählich Umschlag nach rotorange; beim Ansäuern blaugrün. In konz. Schwefelsäure orange Lösung, beim Verdünnen mit Wasser flockiger dunkler Niederschlag.

$C_{27}H_{26}O_9NCl$  Ber. C 59,61 H 4,81% Gef. C 59,49 H 4,90%

V. 7,8-Dioxy-4-(4'-dimethylaminostyryl)-2-(4'-oxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat I aus 0,42 g 7,8-Dioxy-4-methyl-2-(4'-oxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat und 0,15 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 40 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig–Essigsäureanhydrid (4:1) und 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin. 30 Min. auf dem Wasserbad. Im Laufe einiger Tage scheidet sich der Farbstoff (0,47 g) kristallin aus. Umkristallisieren analog Präparat I.

Dunkelgrün verfilzte Nadelchen mit metallischem Oberflächenglanz, welche sich langsam ab 196° zersetzen. Löslichkeitsverhältnisse wie üblich. Farbe der Lösungen grün bis blaugrün. In Pyridin grün, anschliessend Umschlag nach blau; beim Verdünnen mit Wasser blau. Alkoholische Lösung + NaOH: schmutzig violett, beim Ansäuern blaugrün. In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung, beim Verdünnen mit Wasser orangefarot.

$C_{29}H_{24}O_8NCl$  Ber. C 63,31 H 4,40% Gef. C 63,05 H 4,65%

VI. 7-Dimethylamino-4-(4'-dimethylaminostyryl)-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat I aus 0,43 g 7-Dimethylamino-4-methyl-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat, 0,15 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 5 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (4:1) und 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin. 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Das kristalline Rohprodukt (0,42 g) wird aus 96-proz. Äthylalkohol umkristallisiert.

Bronzeglänzende, feine, verfilzte Nadeln. Zersp. 252°. Farbe der Lösungen blau in verschiedenen Tönen. In Ameisensäure 85-proz. rotviolett, in Pyridin blau, beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach blauviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: Entfärbung, beim Ansäuern blau. In konz. Schwefelsäure rotorange Lösung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein dunkler amorpher Niederschlag.

$C_{29}H_{31}O_7N_2Cl$  Ber. C 62,73 H 5,63% Gef. C 62,60 H 5,61%

VII. Bis-4-(2-resorcy-7-oxy-benzopyrylium)-trimethin-cyanin-perchlorat. 1,1 g 7-Oxy-4-methyl-2-(2',4'-dioxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat werden in 20 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (1:1) und 1,00 cm<sup>3</sup> Pyridin durch Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst. Dann gibt man 1,00 cm<sup>3</sup> Orthoameisensäureäthylester hinzu und erhitzt weiter 15 Min. Aus der intensiv blaugrün gefärbten Lösung kristallisiert im Verlauf von 6 Std. das Reaktionsprodukt (1,15 g) in kupferglänzenden Nadeln. Es wird aus einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (1:1) umkristallisiert.

Metallisch grünglänzende Blättchen. Zersp. 238°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Wenig löslich in Chloroform. Gut löslich in heissem Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen blaugrün bis grün. In Pyridin blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser blau. Alkoholische Lösung + NaOH: violett, beim Ansäuern grün. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach blaugrün.

$C_{33}H_{25}O_{12}Cl$  Ber. C 61,26 H 3,58% Gef. C 61,17 H 3,72%

VIII. Bis-4-[2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-7,8-dioxy-benzopyrylium]-trimethin-cyanin-perchlorat. Analog Präparat VII aus 0,42 g 7,8-Dioxy-4-methyl-2-(2',4'-dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat, 1,00 cm<sup>3</sup> o-Ameisensäureäthylester, 10 cm<sup>3</sup> einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (4:1) und 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin. 20 Min. auf dem Wasserbad. Umkristallisieren aus einer Mischung Eisessig-Essigsäureanhydrid (4:1).

Dunkelgrüne, glänzende Nadeln. Zersp. 232°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich VII. Farbe der Lösungen grün in verschiedenen Tönen. In Pyridin blauviolett; beim Verdünnen mit Wasser blau. Alkoholische Lösung + NaOH blaugrün, beim Ansäuern olivgrün. In konz. Schwefelsäure orange Lösung, beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach rotviolett.

$C_{37}H_{31}O_{14}Cl$  Ber. C 60,43 H 4,25 Gef. C 59,99 H 4,73%

### Zusammenfassung.

Aus 4-Methylflavylumsalzen und Dimethylaminobenzaldehyd werden 4-Dimethylaminostyryl-flavylumsalze aufgebaut. Der bathochrome Effekt der Dimethylaminostyrylgruppe beträgt in Kombination mit dem unsubstituierten Flavylumrest rund 285 m $\mu$ ; in Kombination mit auxochromhaltigen Flavylumresten kann dieser Effekt ganz wesentlich absinken. Ferner werden zwei neuartige Flavyl-trimethincyanine beschrieben.

Universität Basel, Institut für Farbenchemie.