

### 349. Walter Spalteholz: Ueber Farbstoffe aus dem Steinkohlentheerochinolin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXIX.]

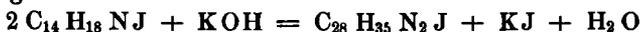
Ende der fünfziger Jahre beobachtete Williams<sup>1)</sup>, als er, um Homologe des Chinolins herzustellen, Chinolinalkyljodüre mit Silberoxyd behandelte, einen schönen blauen Farbstoff. Diese Entdeckung war insofern von wissenschaftlichem Interesse, als nur das Chinolin aus Cinchonin, nicht aber das Chinolin des Steinkohlentheers Farbstoffe lieferte und somit ein charakteristischer Unterschied der sonst sich gleich verhaltenden Basen gegeben war. Williams<sup>2)</sup> benannte die Amylverbindung, welche sich durch eine besonders prachtvolle blaue Nüance auszeichnete, »Cyanin« und beschrieb ihre Eigenschaften und Darstellungsweise. Bei eingehender Untersuchung des Cyanins erkannte A. W. Hofmann<sup>3)</sup>, dass der Farbstoff ein Gemisch der Jodverbindungen von Chinolin- und Lepidin-Derivaten darstellt, was nicht überraschen durfte, da die zur Herstellung angewendete Rohbase lepidinhaltig war. Die Bildung des Farbstoffs erfolgt in zwei Phasen:

1. Ueberführung des Chinolins und Lepidins in Amyl-, Chinolin- und Lepidinammoniumjodür:



und

2. Die unter dem Einfluss von Kali erfolgende Condensation von 2 Molekülen dieser Verbindungen zu einem Molekül einer höheren Ordnung:



Nadler und Merz<sup>4)</sup> fanden bei späteren Untersuchungen für ein von ihnen analysirtes Produkt die Formel  $C_{28} H_{35} N_2 J$ , welche einem Chinolin-Cyanin entsprechen würde. Der grossen Unbeständigkeit wegen blieb das Cyanin nur kurze Zeit Handelsartikel und dieser Umstand scheint auch die weitere wissenschaftliche Untersuchung dieses Körpers verzögert zu haben.

Im Jahre 1880 erschienen die interessanten Mittheilungen über die Synthese des Chinolins von Skraup<sup>5)</sup>, die Chinolinfrage wurde

<sup>1)</sup> R. Soc. Edinb. Trans. XXXI, part. III, 377; Jahresber. 1856, 532.

<sup>2)</sup> Chem. News I, 15; Chem. Centr. 1860, 384.

<sup>3)</sup> Lond. R. Soc. Proc. XII, 410; Chem. News CLXXI, 85; Jahrb. 1862, 351.

<sup>4)</sup> Journ. pr. Ch. 100, 129.

<sup>5)</sup> Sitzungsab. der math.-naturw. Cl. 1881, 593.

von Neuem angeregt, von Neuem stieß man auf die Cyaninbildung, welche als alleiniger Unterschied der Chinoline verschiedenen Ursprungs bestehen blieb. Skraup giebt in seiner Mittheilung auch an, dass er aus der Jodmethylverbindung des synthetisch dargestellten Chinolins beim Erhitzen mit Alkali geringe Mengen eines blauvioletten, dem Cyanin ähnlichen Farbstoffs erhalten habe, und kommt durch seine weiteren Untersuchungen<sup>1)</sup> zu dem Resultat, dass alle drei Chinoline identisch sind. Seine Nachweise erscheinen so stichhaltig, dass wohl Niemand Einspruch erheben würde, wenn das Verhalten der Chinoline verschiedenen Ursprungs gegen Amyljodür und Kalilauge nicht so auffallend verschieden gewesen wäre. Die jüngst erschienenen Arbeiten von Hoogewerff und v. Dorp<sup>2)</sup>, sowie von Jacobsen und Reimer<sup>3)</sup> lassen indessen bereits keinen Zweifel mehr darüber, dass die drei Chinoline verschiedenen Ursprungs identisch sind und dass die Farbstoffbildung nur durch zufällige Beimengungen veranlasst wird.

Auch die im Folgendem mitgetheilte Arbeit führt zu einem ähnlichen Ergebniss; sie ist allerdings noch nicht abgeschlossen, indess erlaube ich mir schon heute meine noch unvollständigen Ergebnisse zu veröffentlichen, um nicht durch Untersuchungen, welche jüngst angezeigt worden sind, verhindert zu werden, meine Arbeiten zu Ende zu führen.

Behandelt man das Chinolin aus Steinkohlentheer mit Alkyljodüren und darauf mit wässriger Kalilauge, so erhält man eine Ausscheidung von braunen basischen Oelen, die nach La Coste<sup>4)</sup> aus Gemischen von alkylirten Chinolinen und deren Ammoniumbasen bestehen, daneben aber stets eine kleine Menge eines rothen resp. rothvioletten Farbstoffs enthalten, der sich in der Nüance wesentlich vom Cyanin unterscheidet. Ich habe versucht, diesen Steinkohlentheerchinolinfarbstoff zu isoliren und habe mich insbesondere mit der Aethylverbindung beschäftigt.

Bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Jodäthyl und Chinolin, welches mir durch die Güte der HHrn. Prof. Hofmann und Dr. Krämer in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt wurde, erhält man sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade das schön krystallisirende Aethylchinolinammoniumjodid, neben wechselnden Mengen eines rothen halbflüssigen Produkts. Durch wenig absoluten Alkohol kann die rothe Beimengung dem gelben Jodid entzogen werden; durch einmaliges

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie, Wien 1881, II, 142.

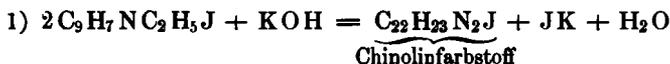
<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. II, 28—30.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1082.

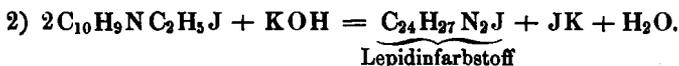
<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 192.

Umkrystallisiren aus Alkohol, — in Wasser ist es leicht löslich, — erhält man es in schönen, honiggelben, monoklinen Prismen.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Chinolinäthyljodids mit Kalilauge, so erscheint die oben angegebene Farbstoff-Bildung in dem Maasse geringer, als man durch Umkrystallisiren das Chinolinäthyljodid reinigt. Es zeigte sich, dass das rothe halbfüssige Nebenprodukt des Jodids, welches noch eine erhebliche Menge des krystallisirten Jodids gelöst enthielt, beim Behandeln mit wässriger Kalilauge ungleich mehr Farbstoff lieferte, als das reine Jodid. Leider gelang es nicht, das rothe Nebenprodukt zu isoliren, wodurch man Aufschluss über die farbstoffgebende Substanz hätte erwarten können. Es wurde deshalb versucht, den Farbstoff selbst in den krystallisirten Zustand überzuführen. Nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es, aus der harzigen Farbstoffmasse durch fortgesetztes Extrahiren und Durchkneten mit Aether, in welchem der Farbstoff unlöslich ist, und nachheriges Befeuchten des bronzefarbig erscheinenden Farbstoffs ein krystallisirendes Produkt abzuscheiden. Nach einmaligem Umkrystallisiren des schon gereinigten Produktes aus verdünntem Alkohol erhält man dann den Farbstoff in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen und zugeschrärfen Tafeln von seltener Schönheit, die einen lebhaften cantharidengrünen Glanz besitzen. Der Farbstoff verhält sich gegen Lösungsmittel ganz analog dem Cyanin. Er löst sich mit prachtvoll carmoisinrother Farbe in Alkohol, Aceton, in geringer Menge auch in Wasser, ist aber unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Säuren werden die Lösungen entfärbt und auf Zusatz von Alkalien scheidet sich der Farbstoff in amorphen, feinvertheilten braunrothen Flocken wieder aus. Die mit dem Cyanin übereinstimmenden Eigenschaften liessen vermuthen, dass auch die Constitution des Farbstoffs eine dem Cyanin analoge und nur insofern verschiedene sei, als er statt der Amyl- die Aethylgruppe enthalte. Allerdings blieb die Frage offen, ob der Farbstoff als ein Chinolin- oder als ein Lepidinderivat aufzufassen sei. Im ersteren Falle würde er wie folgt entstanden sein:



andererseits gälte die Gleichung:



Die berechneten Procentzahlen stellen sich für

	I. $C_{22}H_{23}N_2J$	II. $C_{24}H_{27}N_2J$
C	59.728	61.28
H	5.204	5.74
N	6.335	5.96
J	28.731	27.02

Die Analysen des bei 105° getrockneten Farbstoffs ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.
C	59.58	59.01
H	5.6	5.67
J	27.22	27.46

Die für den Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe könnten veranlassen, den Farbstoff als ein Chinolinderivat zu betrachten, wenn nicht die Jodbestimmungen so wesentlich zu niedrige Zahlen gegeben hätten. Nimmt man 1 Molekül Wasser im Lepidinfarbstoff an, so gestalten sich die Prozentzahlen, wie folgt:

$$C_{24}H_{27}N_2J + H_2O$$

C	59.02
H	5.94
J	26.02

Auch in diesem Falle lässt sich der zu niedrig gefundene Wasserstoff und der zu hoch gefundene Jodgehalt nicht mit der obigen Formel vereinbaren.

Die Analysen des bei 120° getrockneten Farbstoffs gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{27}N_2J$ Lepidinfarbstoff
	I.	II.	
C	61.18	61.33	61.28
H	5.66	5.58	5.74
J	27.48	27.22	27.02
N	6.76	—	5.96

Diese Zahlen schienen zunächst darauf hinzudeuten, dass der Farbstoff ein Lepidinderivat ist. Ich glaubte daher bessere Ausbeuten (sie betrug nur 2 pCt.) erzielen zu können, indem ich statt des Chinolins das Lepidin den angegebenen Reaktionen unterwarf. In diesem Falle aber entstand nicht der rothe, sondern nur in geringer Menge ein blauer, auch krystallisirbarer Farbstoff, der vielleicht identisch mit dem von Williams aus dem Chinolin des Cinchonins erhaltenen Aethylfarbstoff sein dürfte. Die geringe Ausbeute jedoch schloss vor der Hand eine Untersuchung dieses interessanten Körpers aus. In einer letzthin erschienenen Arbeit haben E. Jacobsen und C. L. Reimer<sup>1)</sup> festgestellt, dass bei der Bildung des rothen aus Chinolin und Benzotrichlorid erhaltenen Farbstoffs das von Döbner und v. Miller<sup>2)</sup> entdeckte Chinaldin eine wesentliche Rolle spielt; ich versuchte daher

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1082.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2812.

auch, ob bei der Cyaninbildung vielleicht ebenfalls das Chinaldin be-  
theiligt wäre. Hr. Dr. Döbner stellte mir freundlichst das nothwendige  
Chinaldin zur Verfügung und es war mir in der That möglich, aus  
einer Mischung von Chinaldinjodäthylat und dem krystallisirbaren  
(nicht dem rothen halbflüssigen) Chinolinjodäthylat in kurzer Zeit  
einige Gramm des schön krystallisirten Farbstoffs herzustellen, welcher  
genau dieselben Eigenschaften wie das aus Steinkohlentheerchinolin erhal-  
tene Produkt zeigte. Das Chinaldinäthyljodid,  $C_{10}H_9N C_2H_5J$ , isomer  
dem Lepidinäthyljodid, krystallisirt in strohgelben Nadeln, ist merklich  
schwieriger löslich in Wasser als das Chinolinäthyljodid und zersetzt  
sich erst beim Erhitzen auf  $226^{\circ}$ , während das Chinolinäthyljodid  
schon bei  $100^{\circ}$  vorübergehend roth gefärbt wird und bei  $118^{\circ}$  schmilzt.

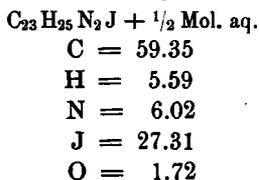
Das Chinaldinäthyljodid allein liefert den Farbstoff ebensowenig,  
wie das gereinigte Chinolinäthyljodid. Das Jodid aus künstlichem  
Chinolin, welches vollkommen lepidinfrei ist, bildet allein auch keinen  
Farbstoff, liefert aber mit Chinaldinäthyljodid denselben Farbstoff,  
wie das aus dem rohen Steinkohlentheerchinolin gewonnene Jodid.  
Hierdurch wird von Neuem bestätigt, dass das gereinigte Chinolin  
aus dem Theer mit dem künstlichen Chinolin identisch ist.

Zur Darstellung des Farbstoffs wurde wie folgt verfahren: Man  
löst 1 Theil Chinaldinäthyljodid und 2 Theile Chinolinäthyljodid in  
heissem Wasser, setzt Kalihydrat im geringen Ueberschuss zu und  
erhitzt kurze Zeit, es scheidet sich bald der Farbstoff in grünen,  
glänzenden, von Harz eingehüllten Krystallen aus. Durch Behandeln  
mit Aether kann man das Harz leicht entfernen und der Farbstoff  
bleibt im krystallisirten Zustande zurück.

Die Analysen des bei  $105^{\circ}$  getrockneten Farbstoffs ergaben

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	59.18	59.40	59.50 pCt.
H	5.60	5.56	5.70 »
J	27.15	26.95	— »

Die gefundenen Zahlen kommen denjenigen sehr nahe, welche bei der  
Analyse des bei derselben Temperatur getrockneten Farbstoffs aus  
Rohchinolin erhalten wurden und deuten auf ein Condensationsprodukt  
von 1 Molekül Chinolinäthyljodid, 1 Molekül Chinaldinäthyljodid und  
 $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser hin, welchem folgende Werthe entsprechen:



Trocknet man den durch Mitwirkung von Chinaldinäthyljodid erhaltenen Farbstoff bei 135°, so geben die Analysen folgende Resultate:

	I.	II.
C	61.31	61.38
H	5.51	5.66
J	27.6	—

Auch diese letzten Zahlen stimmen genau überein mit denjenigen, welche bei der Analyse des bei 120° getrockneten Farbstoffs aus Rohchinolin gefunden wurden.

Die Analysen deuten also darauf hin, dass die aus dem Rohchinolin und aus einer Mischung von reinem Chinolin und Chinaldin entstehenden Farbstoffe identisch sind.

Die Analysen des bei höherer Temperatur getrockneten Farbstoffs entsprechen annähernd der Formel  $C_{33}H_{25}N_2J$ , mithin dem wasserfreien Farbstoff, welcher folgende Zahlen besitzt:

$$\begin{aligned} C &= 60.53 \\ H &= 5.48 \\ J &= 27.85 \\ N &= 6.14 \end{aligned}$$

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt deutet auf eine geringe, beim Trocknen bereits eingetretene Zersetzung des Farbstoffs hin.

In welcher Weise die Condensation von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid erfolgt, hoffe ich durch weitere Untersuchungen aufzuklären.