

Xanthydrole ausgedehnt werden. Das aus Xanthon und Bromphenylmagnesium entstehende, bei 158° schmelzende Carbinol scheint sich in normaler Weise mit Anilin zu einem Aminodiphenylxanthen condensiren zu lassen.

Genf, April 1904. Universitätslaboratorium.

299. A. Miethe und G. Book

Ueber die Constitution der Cyanin-Farbstoffe.

(Eingegangen am 27. April 1904.)

Da die Cyanin-Farbstoffe in letzter Zeit für die Photochemie und speciell für die Photographie in natürlichen Farben von grosser Bedeutung geworden sind, schien es nicht ohne Interesse, die Constitution dieser schon seit so langer Zeit bekannten Farbstoffklasse aufzuklären.

Zum Ausgangspunkt unserer Arbeit machten wir den von Spalteholz¹⁾ dargestellten Körper, den man aus einem Gemisch von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid erhält und den Hoogewerff und van Dorp²⁾ »Diäthylisocyanin« genannt haben. Auf Vorschlag des Einen von uns soll derselbe im Folgenden der Kürze wegen als »Aethylroth« bezeichnet werden. An demselben und seinen Homologen wurde von Einem von uns und Dr. A. Traube die wichtige Eigenschaft der Chinolin-Chinaldincyanine entdeckt, Bromsilbergelatine für das Spectrum innerhalb des Bereichs der violetten bis orangerothern Strahlen (350—650) empfindlich zu machen, ein Effect, der bis dahin nur unvollkommen durch Farbstoffgemische erzielt werden konnte³⁾.

Sowohl Spalteholz, wie Hoogewerff und van Dorp geben an, dass man für die Darstellung des Aethylroths 2 Mol. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Chinaldinäthyljodid in Reaction treten lassen soll, und glaubten wir daraus schliessen zu können, dass dann der Farbstoff durch das Zusammentreten dreier Chinolinkerne entstehen müsste. Ferner wollten wir auch in Erfahrung bringen, ob bei der Darstellung des in Frage stehenden Farbstoffes durch Aenderung der in Reaction tretenden Substanzmengen das Chinolin völlig durch das Chinaldin ersetzt werden könnte, und bis zu welchem Grade dieser Ersatz möglich war; um dies zu ergründen, haben wir gegeneinander in vier Versuchen einwirken lassen:

¹⁾ Diese Berichte 16, 1851 [1883].

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 346.

³⁾ Deutsches Reichspatent Nr. 142926; Chem. Industrie Nr. 3 [1903].

1. 1 Mol. Chinolinäthyljodid, 1 Mol. Chinaldinäthyljodid und 1 Mol. Aetzkali;

2. 2 Mol. Chinolinäthyljodid, 1 Mol. Chinaldinäthyljodid und 2 Mol. Aetzkali;

3. 1 Mol. Chinolinäthyljodid, 2 Mol. Chinaldinäthyljodid und 2 Mol. Aetzkali;

4. 3 Mol. Chinaldinäthyljodid und 2 Mol. Aetzkali.

Nach allen bis jetzt von uns ausgeführten Analysen enthalten die Cyanin-Farbstoffe aber nicht, wie wir vermutheten, drei, sondern zwei Chinolinkerne, was auch schon aus den von Spalteholz, sowie Hoogewerff und van Dorp angegebenen Rohformeln zu schliessen ist; die untersuchten Verbindungen sind daher Dicholiniummethan-Farbstoffe. Für das Diäthylisocyanin (Aethylroth) neigen wir auch mehr der von Spalteholz angegebenen Formel zu, nämlich $C_{23}H_{25}N_2J$. Abweichend von allen früheren Angaben haben wir jedoch gefunden, dass der aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirte Farbstoff kein Krystallwasser enthält, wie dies Spalteholz, sowie Hoogewerff und van Dorp gefunden haben. Es verloren beim Trocknen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure an Gewicht:

0.2102 g Aethylroth: 0.0037 g. — 0.2276 g Aethylroth: 0.0041 g. —
0.2199 g Aethylroth: 0.0042 g. — Gef. H_2O 1.76, 1.80, 1.91.

Hoogewerff und van Dorp¹⁾ fanden dagegen bei dem von ihnen analysirten Aethylroth, welches sie aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser umkrystallisirt hatten, folgende Zahlen:

H_2O 5.6, 6.0, 5.7, 5.7.

Das Trocknen der Farbstoffe wurde auch nicht bei höherer Temperatur, sondern im Vacuum vorgenommen, da schon bei 100^0 eine gelbliche Färbung, bei $120 - 130^0$ ein Sintern der Substanzen stattfindet. Schon nach zweitägigem Stehen im Vacuum erwiesen sich die Verbindungen als völlig trocken; allerdings waren sie dann auch sehr hygroskopisch. In den folgenden Angaben werden auch keine Schmelzpunkte für die dargestellten Farbstoffe angeführt, da dieselben völlig unscharf sind.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

a) Chinolin-äthyljodid, $C_9H_7N.C_2H_5J$.

50 g Jodäthyl und 41.6 g Chinolin »Kahlbaum« wurden im Rundkolben 10 Min. im Wasserbade erhitzt und der gebildete feste Krystallbrei durch Lösen in wenig heissem Alkohol gereinigt. Derbe, gelbe, sechsseitige Prismen. Ausbeute 63.5 g Chinolinäthyljodid, d. h. 69.3 pCt. der theoretischen. Schmp. $156 - 157^0$. Unlöslich in Aether, löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform.

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 349.

Eine alkoholische Lösung des Chinolinäthyljodids giebt, mit Kalilauge versetzt, keine Farbstoffbildung, ein Beweis, dass hierfür die Methylgruppe des Chinaldins resp. Lepidins unbedingt erforderlich ist.

0.2017 g Sbst. (bei 100—105° getrocknet): 0.3450 g CO_2 , 0.0902 g H_2O . — 0.2099 g Sbst.: 9.50 ccm N (21.5°, 766 mm). — 0.2963 g Sbst.: 0.2399 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ber. C 46.48, H 4.23, N 4.93 J 44.37.
Gef. » 46.65, » 4.96, » 5.21, » 44.60.

b) Chinaldin-äthyljodid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

50 g Jodäthyl und 46.1 g Chinaldin wurden 10 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und das feste Reaktionsproduct durch Lösen in viel heissem Alkohol gereinigt. Lange, gelbliche, säulenförmige Prismen. Ausbeute 69.2 g Chinaldinäthyljodid, d. h. 72 pCt. der theoretischen. Schmp. 234—235°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

Die Substanz giebt schon allein, in alkoholischer Lösung, mit Alkali versetzt, einen Farbstoff.

0.2232 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3997 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.3681 g CO_2 , 0.1007 g H_2O . — 0.2617 g Sbst.: 10.9 ccm N (21°, 762.5 mm). — 0.2104 g Sbst.: 0.1665 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ber. C 48.32, H 4.70, N 4.70, J 42.28.
Gef. » 48.84, 48.98, » 5.33, 5.46, 4.78, » 42.78.

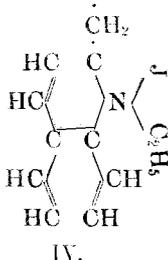
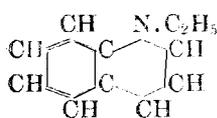
1. Einwirkung von 2 Mol. Aetzkali auf ein Gemisch von 2 Mol. Chinolin-äthyljodid und 1 Mol. Chinaldin-äthyljodid.

25 g Chinolinäthyljodid (2 Mol.) und 13.12 g Chinaldinäthyljodid (1 Mol.) wurden in 450 ccm Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 88.04 ccm $\frac{1}{1}$ -Kalilauge (2 Mol.) hinzutropfen gelassen. Nach 14-tägigem Digeriren der rothen Flüssigkeit auf dem Wasserbade filtrirten wir und liessen über Nacht stehen, worauf die ausgeschiedenen Krystalle abgeangt und zur Entfernung von schmierigen Verunreinigungen mit Aether behandelt wurden. Die Ausbeute betrug 11.68 g Farbstoff, d. h. 30.64 pCt. der angewendeten Jodide. Die erhaltene Verbindung, das Diäthylisocyanin oder Aethylroth, bildet schöne, grüne Octaëder, die eine Streifung der Seitenflächen zeigen; zur Analyse wurde die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz pulverisirt und im Vacuum getrocknet.

0.2199 g Sbst.: 0.4843 g CO_2 , 0.1214 g H_2O . — 0.2182 g Sbst.: 0.4858 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 10.8 ccm N (22.5°, 759.7 mm). — 0.2260 g Sbst.: 12.4 ccm N (23.5°, 749.5 mm). — 0.2254 g Sbst.: 0.1128 g AgJ. — 0.2398 g Sbst.: 0.1201 g AgJ.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$.

Ber. C 60.66, H 5.49, N 6.15, J 27.69.
Gef. » 60.07, 60.72, » 6.14, 6.19, » 6.15, 6.12, » 27.06, 27.06.

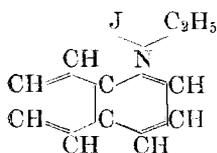


IV.

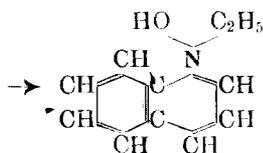
Entsprechend der durch die Analyse gefundenen Rohformel $C_{23}H_{25}N_2J$ wäre die nebenstehende Constitution möglich, welche derart zu erklären wäre:

Das Chinolinäthyljodid (I.) wurde durch die Kalilauge zunächst in die Base (II.) verwandelt, in welcher die Hydroxylgruppe vom Stickstoff fort in die γ -Stellung (III.) wanderte.

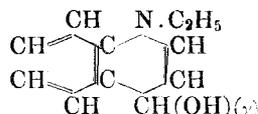
Alsdann könnte die Verbindung (III.) gegen das Chinaldinäthyljodid reagiren, indem die in γ -Stellung befindliche Hydroxylgruppe der Verbindung (III.) mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe vom Chinaldinäthyljodid Wasser abscheidet und so den Farbstoff von der Constitution IV lieferte.



I.



II.



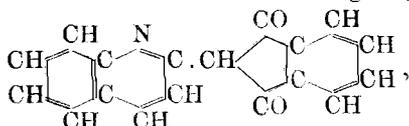
III.

Nun hat aber das Aethylroth die Eigenschaft, dass 1 Mol. desselben 2 Atome Jod leicht aufnimmt, wie dies auch schon Hoogewerff und van Dorp bei dem Diamylcyanin beobachtet hatten. Nehmen wir die Constitution IV als die richtige an, so müssten die beiden Jodatome sich an einem der beiden Stickstoffatome, wahrscheinlich an dem fünfwerthigen, befinden; auf jeden Fall müsste das Jodadditionsproduct des Aethylroths ein Perjodid sein. In seinen Eigenschaften verhält sich diese Substanz aber garnicht wie ein Perjodid, wie dies bei Beschreibung des unten erwähnten Jodadditionsproductes näher erörtert werden soll, und wir sind der Ansicht, dass die beiden Jodatome sich nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff angelagert haben. Da aber die Constitution IV keine Kohlenstoffatome besitzt, welche die Eigenschaft haben könnten, Jod aufzunehmen, so sind wir zu dem Schluss gekommen, dass die jetzt erwähnte Constitution IV des Aethylroths nicht die richtige sein kann.

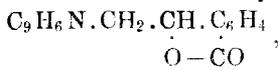
Viel grössere Wahrscheinlichkeit hat dagegen eine andere Constitutionsformel, die im Folgenden näher erläutert werden soll:

Man könnte zunächst annehmen, dass wieder mittels der Kalilauge aus 1 Mol. des Chinolinäthyljodids (1.) die Base (2.) entstehen könnte, welche sich aber dann ihrer Unbeständigkeit wegen in ein γ -Chinolon (3.) verwandeln würde:

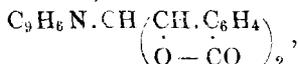
auch in der Wärme mit Alkali, so entstehen neben einander hydrirte Chinoline und Chinolone, und zwar nach Herman Decker¹⁾ Aethyltetrahydrochinolin und Aethylehinolon, wodurch auch zugleich die von uns angenommene Reduction des Chinaldinäthyljodids erklärt wird. Da das Alkali bei der Bildung der Cyanin- und Isocyanin-Farbstoffe auf die Ausgangsmaterialien in der Hitze einwirkt, so wäre es sehr wohl denkbar, dass eine Umlagerung des anfangs gebildeten α -Chinoloes in ein γ -Chinolon stattfindet. Auch zeigt die von uns angenommene Reaction des gebildeten γ -Chinolons gegen das Dihydrochinaldinäthyljodid eine Analogie mit den für die Methylgruppe des Chinaldinäthyljodids charakteristischen Reactionen. So z. B. liefern Phtalsäureanhydrid und Chinaldin das Chinolingelb²⁾:



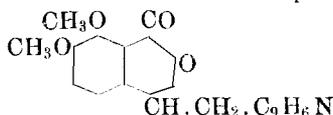
Phtalaldehydsäure und Chinaldin das Phtalidylchinaldin³⁾:



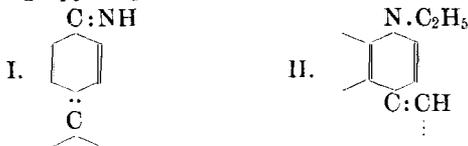
und das Diphtalidylchinaldin³⁾:



und endlich Opiansäure und Chinaldin das Opianylehinaldin:



Mit Hülfe der soeben angeführten Constitution (6.) des Aethylroths lassen sich jetzt auch alle Eigenschaften dieser Verbindung und der ganzen Klasse der Cyaninfarbstoffe gut erklären. Wie die entwickelte Formel zeigt, ist auch bei dem Aethylroth die Farbstoffnatur durch Chinonbindungen im einen der beiden Chinolinkerne bedingt. Interessant ist hierbei, dass die Gruppe I, welche in den Triphenylmethanfarbstoffen vorhanden ist, bei den Cyaninen und Isocyaninen durch die Atomgruppierung II vertreten wird.

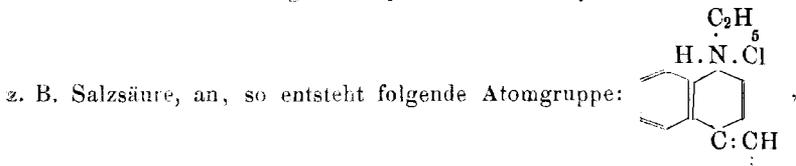


¹⁾ Diese Berichte 36, 2568 [1903].

²⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte 16, 1082 [1883].

³⁾ Nencki, diese Berichte 29, 188, 189 [1896].

Abweichend von den Triphenylmethanfarbstoffen ist ferner, dass der Säurerest sich nicht an dem die Chinonbindungen enthaltenden Kern, sondern an dem theilweise reducirten Chinolinkern befindet. Säuert man eine Lösung der Cyanine und Isocyanine mit Säuren,



welche zur Entfärbung der Flüssigkeit, also zum Verlust der Farbstoffnatur, führt. Dass der untersuchte Farbstoff thatsächlich eine doppelte Bindung zwischen den beiden Chinolinkernen enthält, welche auch leicht gelöst werden kann, beweist der Umstand, dass 1 Mol. Aethylroth glatt 2 Atome Jod anlagert, worüber weiter unten Bericht erstattet wird.

Wir lassen nun die folgenden beiden Darstellungsversuche hier anschliessen, die uns ebenfalls Aethylroth lieferten.

1a) Einwirkung von 1 Mol. Aetzkali
auf ein Gemisch von 1 Mol. Chinolin-äthyljodid und 1 Mol.
Chinaldin-äthyljodid.

Zu einer Lösung von 28.4 g Chinolinäthyljodid (1 Mol.) und 29.8 g Chinaldinäthyljodid (1 Mol.) in 600 cem Alkohol liessen wir 100 cem $\frac{1}{4}$ -Kalilauge hinzuströmen; die rothe Flüssigkeit wurde genau, wie oben beschrieben, behandelt. Die Ausbeute betrug 14.64 g Farbstoff, d. h. 25.15 pCt. der angewendeten Jodide.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2065 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 0.4012 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.2058 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.2088 g Sbst.: 11.22 cem N (23°, 761.6 mm). — 0.2004 g Sbst.: 10.95 cem N (22°, 762.2 mm). — 0.2584 g Sbst.: 0.1290 g AgJ. — 0.2774 g Sbst.: 0.1377 g AgJ.

C₂₃H₂₅N₂J.

Ber. C 60.66, H 5.49, N 6.15, J 27.69.
Gef. » 60.58, 60.85, 60.45, » 6.10, 6.29, 6.03, » 6.10, 6.24, » 27.01, 26.86.

1b) Einwirkung von 2 Mol. Aetzkali
auf ein Gemisch von 1 Mol. Chinolin-äthyljodid und 2 Mol.
Chinaldin-äthyljodid.

Eine Lösung von 8.52 g Chinolinäthyljodid (1 Mol.) und 17.88 g Chinaldinäthyljodid (2 Mol.) in 300 cem Alkohol wurde tropfenweise in der Siedehitze mit 60 cem $\frac{1}{4}$ -Aetzkali (2 Mol.) versetzt und dann, wie bei dem unter

1.) beschriebenen Versuch, behandelt. Die Ausbeute betrug 7.52 g Farbstoff, d. h. 28.48 pCt. der angewendeten Jodide.

Analyse der pulverisirten, im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2235 g Sbst.: 0.4961 g CO_2 , 0.1171 g H_2O . — 0.2249 g Sbst.: 0.5007 g CO_2 , 0.1175 g H_2O . — 0.2157 g Sbst.: 12 ccm N (20.5°, 739.2 mm.) — 0.2470 g Sbst.: 0.1250 g AgJ.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$.	Ber. C 60.66,	H 5.49,	N 6.15, J 27.69.
	Gef. » 60.54, 60.74,	» 5.82, 5.82,	» 6.20, » 27.37.
$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$.	Ber. » 61.41,	» 5.76,	» 5.97, » 26.87.

Wie die Analysen und die photochemischen und spectralen Eigenschaften der unter 1a und 1b erhaltenen Substanzen ergeben haben, sind dieselben identisch mit dem aus zwei Mol. Chinolin- und 1 Mol. Chinaldin-Aethyljodid dargestellten Aethylroth. Da wir bei dem unter 1b beschriebenen Versuch einen Ueberschuss von Chinaldinäthyljodid hatten, so vermutheten wir anfangs, ein Gemisch des Körpers $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$, entstanden aus 1 Mol. Chinolin- und 1 Mol. Chinaldin Aethyljodid, und des Körpers $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$, entstanden aus dem zweiten Molekül Chinaldinäthyljodid, zu erhalten. Dann hätten aber die Analysenzahlen für Kohlenstoff höher sein müssen, als es der Fall ist. Da wir bei Ausführung des Versuches 1b eine besonders starke Verschmierung beobachteten, so schliessen wir hieraus, dass die Bildung des Körpers $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$ bevorzugt wird und der ganze Ueberschuss des zweiten Moleküls Chinaldinäthyljodid nicht an der Reaction theilhaftig ist.

Die sämmtlichen unter 1, 1a und 1b angeführten Versuche zeigen, dass in allen Fällen ein und derselbe Körper, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$, das Aethylroth, entsteht, und dass nur 2 Chinolinkerne in dem Farbstoff enthalten sind. Die beste Ausbeute an gewonnenem Farbstoff erhält man bei Anwendung von 2 Mol. Chinolin- und 1 Mol. Chinaldin-Aethyljodid; die letzteren Reactionsbedingungen führten auch Spalteholz, sowie Hoogewerff und van Dorp für die Darstellung des Diäthylisocyanins an.

Im Folgenden wollen wir auch noch die sämmtlichen, von uns gefundenen Analysenzahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff des Aethylroths den von Hoogewerff und van Dorp angegebenen Zahlen gegenüberstellen:

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$.
Ber. C 60.66.
Gef. » [60.56; eigene Analyse] 60.7 u. 60.9 (Hoogewerff u. van Dorp)
Ber. H 5.49.
Gef. » [6.06; eigene Analyse] 5.6 (Hoogewerff u. van Dorp).
$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{J}$. Ber. C 60.93, H 5.08.

Die mit [] versehenen Zahlen sind nach dem Durchschnitt aller von uns ausgeführten Analysen des Aethylroths berechnet. Aus der angeführten Tabelle geht hervor, dass die von uns gefundenen Durchschnittszahlen mit den von Hoogewerff und van Dorp angegebenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff übereinstimmen und auch auf die von uns adoptirte Rohformel des Aethylroths, $C_{23}H_{25}N_2J$, passen. Hoogewerff und van Dorp hatten ihre Analysenzahlen berechnet auf die Formel $C_{23}H_{23}N_2J + \frac{1}{5}$ Mol. Alkohol¹⁾, welche wir für sehr unwahrscheinlich halten.

Auch die Formel $C_{23}H_{23}N_2J$ allein ist nicht annehmbar, da unsere für Wasserstoff gefundene Durchschnittszahl von der auf diese Formel berechneten theoretischen Procentzahl fast um 1 pCt. differirt. Wir halten uns umsomehr berechtigt, die Formel $C_{23}H_{25}N_2J$ als die richtige anzusehen, als ja auch die Zahlen von Hoogewerff und van Dorp mit dieser Anschauung übereinstimmen.

2. Einwirkung von 2 Mol. Aetzkali auf 3 Mol. Chinaldin äthyljodid.

Zu einer Lösung von 5.16 g Chinaldinäthyljodid (3 Mol.) in heissem Alkohol liessen wir langsam 11.55 ccm $\frac{1}{1}$ -Kalilauge (2 Mol.) hinzutropfen. Die schön rothe Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf ein kleineres Volumen eingedampft und dann über Nacht stehen gelassen, worauf die ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und zur Befreiung von schmierigen Substanzen mit Aether gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 1.54 g: d. h. 29.84 pCt. des angewendeten Chinaldinäthyljodids. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product wurde pulverisirt und im Vacuum getrocknet:

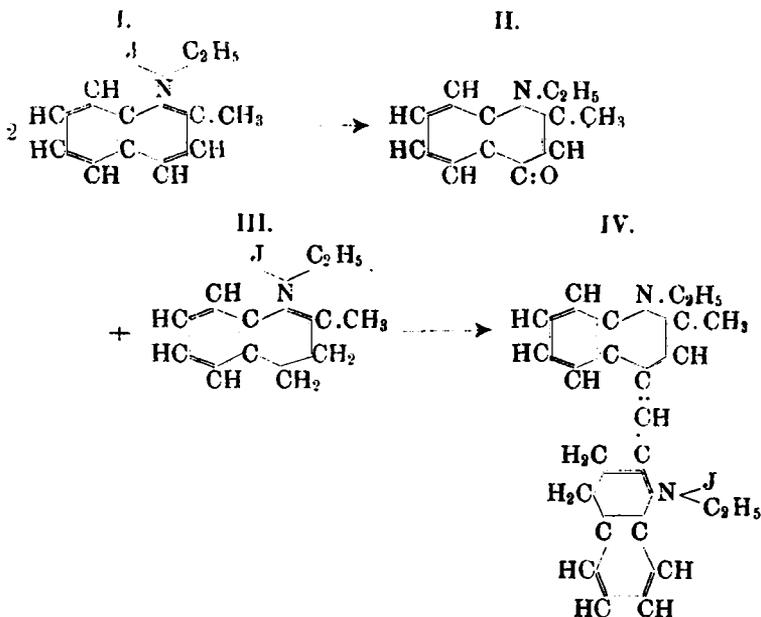
0.1791 g Sbst.: 0.4035 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — 0.2268 g Sbst.: 0.5117 g CO_2 , 0.1254 g H_2O . — 0.1877 g Sbst.: 10.05 ccm N (20°, 763.7 mm). — 0.2112 g Sbst.: 10.5 ccm N (19.5°, 758 mm). — 0.1860 g Sbst.: 0.0931 g AgJ. — 0.2945 g Sbst.: 0.1433 g AgJ.

$C_{24}H_{27}N_2J$.	Ber. C 61.41,	H 5.76,	N 5.97,	J 26.87.
	Gef. » 61.42, 61.55,	» 6.31, 6.13,	» 6.18, 5.71,	» 27.04, 26.32.
$C_{23}H_{25}N_2J$.	Ber. » 60.66,	» 5.49,	» 6.15,	» 27.69.

Für jede Vollanalyse wurde eine besonders nach der gegebenen Vorschrift dargestellte Farbstoffmenge verwendet. Aus der Darstellung und den gefundenen Analysenzahlen geht hervor, dass die untersuchte Verbindung mit dem Aethylroth, $C_{23}H_{25}N_2J$, nicht identisch sein kann, sondern dass derselben die Rohformel $C_{24}H_{27}N_2J$ und die unten angeführte Constitution (IV.) zukommt.

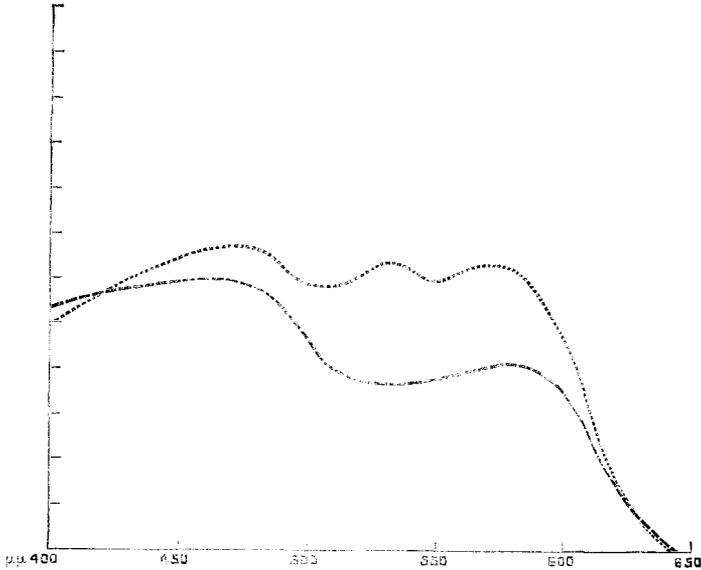
¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 348; auch diese Analysesubstanzen hatten Hoogewerff u. van Dorp über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, nicht wie sonst in der Wärme.

Die Bildung des Körpers $C_{24}H_{27}N_2J$ beweist, dass ein α -Chinolon als Zwischenproduct für die Cyanin- und Isocyanin-Farbstoffe nicht in Betracht kommen kann. Denn im Chinaldinäthyljodid, das jetzt auch die Stelle des Chinolinäthyljodids vertritt, ist die α -Stellung durch die Methylgruppe besetzt. Das Chinaldinäthyljodid (I.) kann daher nur in ein γ -Chinolon (II.) verwandelt werden, welches nun in analoger Weise, wie beim Aethylroth beschrieben, mit dem daneben gebildeten Dihydrochinaldinäthyljodid (III.) condensirt wird:



Der Farbstoff, der aus reinem Chinaldinäthyljodid dargestellt wurde, unterscheidet sich nun auch in seinen spectralen und photochemischen Eigenschaften erheblich von dem Chinolin-Chinaldin-Farbstoff. Während die letztere Substanz im Spectrum in alkoholischer Lösung bei passender Verdünnung zwei deutliche Absorptionsstreifen ergibt, von denen der stärkere bei 558, der schwächere bei 517 liegt, ist der letztere Streifen bei dem Derivat aus reinem Chinaldinäthyljodid sehr viel schwächer und verwaschener. Sensibilisirt man Bromsilberplatten mit dem Körper $C_{23}H_{25}N_2J$ und dem Körper $C_{24}H_{27}N_2J$, so ergibt sich eine vollkommen verschiedene Sensibilisirung. Unter Anwendung eines Gitterspectrographen und Auerlicht giebt der erstere Körper ein fast geschlossenes Sensibilisirungsband mit undeutlichen, etwa gleichhohen Maximis bei 460, 540, 586; der zweite zeigt das Maximum bei 540 kaum sichtbar ausgebildet, das Sensibilisirungsband ist überhaupt viel

schwächer, und bei 510 liegt eine tiefe Einsattelung. Der Körper $C_{24}H_{27}N_2J$ ist daher als ein technisch sehr minderwerthiger Sensibilisator dem Aethylroth gegenüber anzusehen (s. Abbildung).



————— Sensibilisierungscurve von Bromsilbergelatine mit Chinolin-Chinaldin-Aethyl-Cyanin (Aethylroth).

————— Sensibilisierungscurve von Bromsilbergelatine mit Chinaldin-Aethyl-Cyanin.

3. Einwirkung von Jod auf das Aethylroth.

Wie schon oben erwähnt, lagern sich an 1 Mol. Aethylroth mit grosser Leichtigkeit 2 Atome Jod an; es ist diese Reaction eine für alle Cyaninfarbstoffe gültige, denn schon Hoogewerff und van Dorp haben dieselbe für die Reinigung des »Diamyleyanins« verwendet und den entstandenen Körper ein »Perjodür des Diamyleyanins« genannt. Doch haben die genannten beiden Forscher aus der Entstehung dieser Verbindung keine weiteren Schlüsse gezogen.

Zu einer Lösung von 5 g Aethylroth (1 Mol.) in möglichst wenig heissem Alkohol giebt man eine alkoholische Lösung von 2.77 g Jod (2 Atome); beim Abkühlen scheidet sich das Dijodäthylroth als brauner Körper aus. Die Ausbeute betrug 6.9 g Dijodäthylroth, d. h. 88.5 pCt. der theoretischen. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen Aceton und Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz entweder braune, verfilzte Nadelchen oder derbe, metallisch glänzende, olivgrüne Kryställchen, die sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, mit tiefrother Farbe sehr leicht löslich in Aceton sind. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

Wie die unter 1 und 2 angeführten Versuche ergeben haben, ist beim Behandeln des Dijodäthylroths mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat ein Ersatz der beiden Jodatome durch die Hydroxyl- resp. Aethoxyl-Gruppe nicht erfolgt, sondern Aethylroth zurückgebildet worden. Es war also unmöglich, auf diese Weise festzustellen, welche der angeführten Constitutionsformeln das Dijodäthylroth besitzt. Um dies zu thun, griffen wir zu einem anderen Mittel; wir stellten nämlich zum Vergleich ein wahres Perjodid, und zwar das Chinolinperjodid, her.

Darstellung des Chinolinperjodids.

Jodwasserstoffsäures Chinolin (1 Mol.) wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Jod (2 Atome) in Jodkali versetzt, wobei das Chinolinperjodid als graue Masse ausfiel. Die Substanz wurde zwei Mal derart gereinigt, dass sie in Alkohol gelöst und dann durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ausgefällt wurde.

Unterschiede zwischen dem Dijodäthylroth und dem Chinolinperjodid.

1 Theil Dijodäthylroth wurde in 100 Theilen Aceton gelöst. Die Lösung giebt:	1 Theil Chinolinperjodid wurde in 100 Theilen Alkohol gelöst. Die Lösung giebt:
<ol style="list-style-type: none"> 1. mit Stärkekleister direct keine Blaufärbung, 2. mit verdünnter Salzsäure versetzt, eine farblose Lösung, 3. nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Stärkekleister keine Blaufärbung. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. mit Stärkekleister direct starke, blaue Jodreaction, 2. mit verdünnter Salzsäure versetzt, keine Entfärbung, 3. nach dem Ansäuern durch verdünnte Salzsäure mit Stärkekleister intensiv blaue Jodreaction.

Die Lösung des Chinolinperjodids ist nicht zu unterscheiden von einer alkoholischen Jodlösung und giebt ja auch direct die blaue Stärkereaction; es ist also offenbar in Lösung das Chinolinperjodid dissociirt in freies Jod und jodwasserstoffsäures Chinolin. In seinen Reactionen verhält sich das Chinolinperjodid ganz anders als das Dijodäthylroth, dessen Lösung in Aceton eine prachtvoll rothe Farbe besitzt. Wäre das Dijodäthylroth ein Perjodid, so müsste es analoge Eigenschaften besitzen wie das Chinolinperjodid; auf jeden Fall müsste beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Lösung des Dijodäthylroths Jod abgeschieden werden, wenn diese Verbindung ein Perjodid wäre. In dieser Beziehung verhält sich aber das Dijodäthylroth genau wie das Aethylroth selbst, indem beim Zusatz von verdünnter Salzsäure Entfärbung der schön rothen Lösung eintritt; die beiden Jodatome können folglich weder an das dreierwerthige, noch an das fünfwerthige

Stickstoffatom angelagert worden sein. Wir sind daher zu dem Schluss gekommen, dass das Dijodäthylroth kein Perjodid sein kann, sondern dass ihm die oben angeführte Constitution 2a zukommt; die Letztere steht auch im Einklang mit derjenigen Constitutionsformel des Aethylroths, welche wir als die wahrscheinliche oben bezeichnet haben.

4. Einwirkung von Silbersalzen auf das Aethylroth.

Wie schon oben angedeutet, ist das im Aethylroth enthaltene Jodatom ersetzbar gegen andere Säurereste, z. B. NO_3 , SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Dass der Austausch des Jods quantitativ vor sich geht, zeigt folgende Analyse, bei der eine alkoholische Lösung von Silbernitrat auf eine alkoholische Lösung von Aethylroth einwirkte; das gefällte Jodsilber wurde, wie immer, im Gooch-Tiegel filtrirt und dann zur Entfernung des Farbstoffs mit verdünnter Salpetersäure gewaschen.

0.1782 g Aethylroth: 0.0871 g AgJ.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 27.69.

Gef. » 26.43 (27.06 nach der Methode von Carius).

Das dem Aethylroth entsprechende Sulfat und das Acetat wurden mittels des Silbersulfats resp. Silberacetats dargestellt; beide Farbstoffe konnten jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Dies gelang aber bei dem entsprechenden Nitrat, das wir auch analysirt haben. Sämmtliche Farbstoffe zeichnen sich aus durch sehr grosse Wasserlöslichkeit.

Salpetersaures Salz der Diäthylisocyaninbase, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2(\text{NO}_3)$.

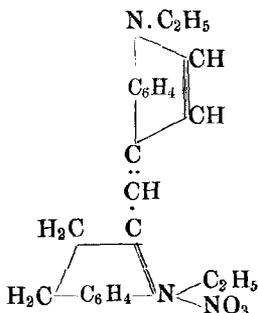
Zu einer Lösung von 8.1 g Aethylroth in 1 L Alkohol wurden 2.95 g Silbernitrat (die berechnete Menge), in Alkohol gelöst, hinzugesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigen Digeriren im Wasserbade wurde das gefällte Jodsilber abfiltrirt und das tiefrothe Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; im Filtrat gab Silbernitrat keinen Niederschlag mehr, und war auch kein Ueberschuss von Silbernitrat vorhanden. Die Ausbente an salpetersaurem Salz der Diäthylisocyaninbase betrug 6.79 g, d. h. 97.6 pCt. der theoretischen. Die Substanz bildet schöne, dunkelgrüne, zugespitzte, grosse Prismen, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals aus möglichst wenig Alkohol umkrystallirt und im Vacuum getrocknet; ein Trocknen in der Wärme war unmöglich, da schon bei 80° ein Sintern des Farbstoffs eintritt.

0.2143 g Sbst.: 0.5490 g CO_2 , 0.1280 g H_2O . — 0.2113 g Sbst.: 0.5418 g CO_2 , 0.1289 g H_2O . — 0.2126 g Sbst.: 19.1 cem N (21° , 741.1 mm). — 0.2032 g Sbst.: 18.1 cem N (21° , 756.6 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2(\text{NO}_3)$. Ber. C 70.59, H 6.39, N 10.74.

Gef. » 69.86, 69.95, » 6.63, 6.77, » 10.02, 10.14.

Aus der Analyse wie aus der Darstellung geht hervor, dass die Verbindung das salpetersaure Salz der Diäthylisocyaninbase ist und folgende Constitution besitzt:



Besonders das Nitrat des Aethylroths und seine Homologen sind praktisch werthvolle Sensibilisatoren, da sie gegenüber den Jodverbindungen selbst sich durch besonders grosse Wasserlöslichkeit und durch die vortheilhafte Eigenschaft auszeichnen, die Bromsilbergelatineplatte viel weniger zu verschleiern als die jodhaltigen Farbstoffe, aus denen sie entstanden sind. Die Sensibilisierungscurven sind durchgehends gleich hoch, vielfach höher als bei den Jodverbindungen und reichen zum Theil mit steilem Abfall etwas weiter in's Roth.

Ueber die Constitution der Lepidinfarbstoffe wird demnächst näher Bericht erstattet werden.

Photochemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.

300. Emil Abderhalden und Peter Bergell: Zur Kenntniss des Epinephrins (Adrenalins).

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Das blutdrucksteigernde Princip der Nebenniere ist bekanntlich als krystallisirte Verbindung isolirt worden. Bezüglich der empirischen Formel besteht eine verschiedenartige Auffassung zwischen Abel¹⁾ und Pauly²⁾. Zur Discussion stehen die Formeln $C_{10}H_{13}NO_3$, $\frac{1}{2}H_2O$ und $C_9H_{13}NO_3$. Beide Autoren bedienen sich der gleichen Darstellungsmethode der rohen, aber bereits krystallisirten Substanz. Die angewandten Reinigungsverfahren differiren unwesentlich. Ein ausreichender, analytischer Beweis wurde bisher für keine der beiden Formeln erbracht.

Wir haben nun gefunden, dass bei der zur Herstellung benutzten Methode von Abel stets eine geringe Zersetzung der Substanz stattfindet. Vermeidet man bei der Darstellung eine Oxydation der freien Base, so ergibt die Analyse einen höheren Kohlenstoffgehalt als bei

¹⁾ Diese Berichte 36, 1839 [1903]; 37, 368 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 2944 [1903]; 37, 1388 [1904].