

Fällen zu leicht isolierbaren Derivaten führten, werden wir in Kürze ausführlich berichten. Hrn. Julius De Mont sind wir für seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Genf, Januar 1911, Universitätslaboratorium.

89. Adolf Kaufmann und Paul Strübin: Über Chinolin-Farbstoffe. (I. Mitteilung: Die Apocyanine.)

(Eingegangen am 25. Februar 1911.)

Von den bekannteren Chinolin-Farbstoffen ist die Konstitution des Flavanilins von seinem Entdecker O. Fischer¹⁾ festgestellt worden; das Chinolingelb hat von A. Eibner und O. Lange²⁾ eine einspruchsfreie Strukturformel erhalten. Für die am längsten bekannten und vielfach studierten Cyanine und Isocyanine besitzen wir von A. Miethe und G. Book³⁾ seit ungefähr 7 Jahren ein Strukturbild. Über das Chinolinrot liegen erst spärliche Untersuchungen vor.

Die Cyanin- resp. Isocyaninformel von A. Miethe und G. Book ist zuerst von anonymen Seite⁴⁾, später von W. Koenigs⁵⁾ und vor kurzem von E. Vongerichten und C. Höfchen⁶⁾ einer Kritik unterzogen worden, welche übrigens dieselbe nicht umzustoßen vermochte.

In der Tat trägt die Miethe-Booksche Interpretation sowohl dem Farbcharakter, wie den übrigen Eigenschaften der Farbstoffe im allgemeinen genügend Rechnung und könnte auch die letzthin von Vongerichten und Höfchen konstatierte Oxydation des Äthylrots zu *N*-Äthyl-2-chinolone notdürftig erklären. Dagegen sind von den genannten Autoren zur Erklärung des Aufbaues des Cyaninmoleküls aus den Ausgangsmaterialien Reaktionen und Zwischenprodukte angenommen worden, für deren wirklichen Verlauf und Existenz keine Beweise erbracht worden sind, so z. B. die Umlagerung des α -Chinolons in ein γ -Chinolone und die Kondensation dieser letzteren Verbindung mit einem 3.4-Dihydrochinaldin zum Farbstoffmolekül.

In den Angaben über die Darstellung der Farbstoffe stimmen sämtliche bisherigen Forscher überein. Nachdem schon Spalteholz⁷⁾ ebenso wie Hoogewerff und van Dorp⁸⁾ gefunden hatten, daß die

¹⁾ B. 15, 1500 [1882]; 16, 73 [1883]; 19, 1038 [1886].

²⁾ A. 315, 303–356. ³⁾ B. 37, 2008, 2821 [1904]; 38, 3804 [1905].

⁴⁾ C. 1905, I, 1564. ⁵⁾ J. pr. [2] 73, 100 [1906].

⁶⁾ B. 41, 3054 [1908]. ⁷⁾ B. 16, 1847 [1883].

⁸⁾ R. 2, 37; 3, 337.

Bildung der Cyanine der Anwesenheit von Lepidin, die Entstehung der Isocyanine derjenigen von Chinaldin im Reaktionsgemisch zuzuschreiben sei, behaupten A. Miethe und G. Book¹⁾, daß zur Farbstoffbildung die Methylgruppe des Chinaldins resp. Lepidins unbedingt erforderlich ist. Durch die Versuche von E. Vongerichten und C. Höfchen²⁾ mit Benzyliden-chinaldin-jodmethylat und α -Isopropyl-chinolin-jodmethylat, die beide keine Isocyaninbildung hervorrufen, wird diese These gestützt.

Nun ist aber die Annahme, daß Chinolinhalogenalkylate allein mit Kali keine Farbstoffbildung hervorzurufen vermögen, ein Irrtum der schon genannten Chemiker.

Daß die Einwirkung von Alkali auf die quartären Salze des Chinolins, Isochinolins und Pyridins vornehmlich in der Wärme zur Bildung von roten bis schwarzen Farbstoffen resp. Harzen Veranlassung gibt, ist schon in den meisten diesbezüglichen Abhandlungen von Ad. Claus angegeben. Auch in der Technik wußte man wohl, daß das sog. Teerchinolin-Leichtöl — in welchem also vor allem Chinolin enthalten ist —, mit Alkylhalogenen und Kali behandelt, rote Farbstoffe zu liefern vermochte, mit denen aber wegen ihrer harzartigen Beschaffenheit nichts anzufangen war.

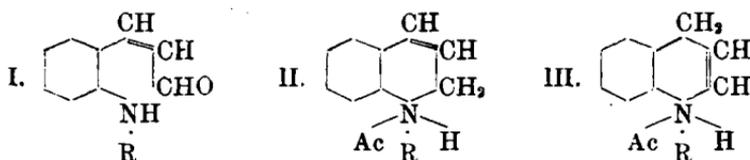
Ein Patent der Höchster Farbwerke aus dem Jahre 1904 gibt aber die genauen Bedingungen an, unter welchen auch aus Chinoliniumsalzen allein, also bei Ausschluß von Chinaldin und Lepidin, mit Alkali Farbstoffe zu erhalten sind.

Die neuen Farbstoffe bilden sich in wesentlich gleicher Reaktion wie die längst bekannten Cyanine und Isocyanine, und, um an diese nahe Verwandtschaft zu erinnern, schlagen wir für dieselben die Bezeichnung »Apocyanine« vor, wobei die roten »Erythro apocyanine« von den mehr gelb gefärbten »Xantho-apocyaninen«, die beide stets neben einander entstehen, unterschieden werden mögen. In ihren Eigenschaften weichen die Apocyanine dadurch charakteristisch von den Cyaninen und Isocyaninen ab, daß ihre wäßrige Lösung durch Mineralsäuren nicht momentan entfärbt wird.

Da alle cyaninartigen Farbstoffe durch Einwirkung von Alkali auf die Alkyladditionsprodukte des Chinolins resp. dessen Derivate gebildet werden, so können naturgemäß die Körper, die in dieser Reaktion entstehen, Zwischenprodukte der Farbstoffbildung darstellen. Eine allgemeine Zusammenstellung über den Verlauf dieser Reaktion haben wir in der voranstehenden Abhandlung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen gegeben.

¹⁾ B. 37, 2010 [1904]. ²⁾ B. 41, 3058 [1908].

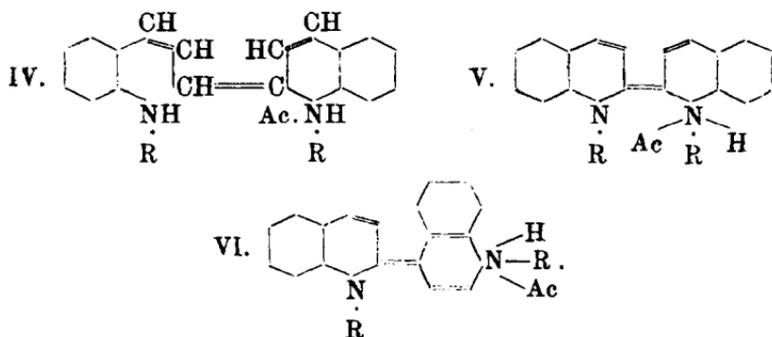
Wie bei der Darstellung der eigentlichen Cyanine, so ist auch bei der Apocyaninbildung von Wichtigkeit, daß die zur Verwendung kommende Alkalimenge zur vollständigen Umsetzung der gesamten Chinoliniumsalze unzureichend ist. In der Regel werden auf ein Molekül des Halogenalkylats $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Molekül Alkali benutzt. Unter solchen Umständen verbleibt aber neben dem sich bildenden Zimt- aldehyd-Derivat (I.) unverändertes quartäres Salz in Lösung. Wie



wenig beständig die Aldehydbase ist, haben wir eben nachgewiesen. Längst bekannt ist, daß sie sich leicht in ein Oxydationsprodukt (Chinolon) und ein Reduktionsprodukt (Dihydrochinolin) zersetzt. Diese Zersetzung braucht dabei nicht absolut als eine Aufspaltung in Säure und Alkohol aufgefaßt zu werden. Daß Körper mit derselben offenen Kette und analoger Konstitution außerordentlich leicht 2 Atome Wasserstoff verlieren und in Chinolinderivate übergehen, wissen wir durch die klassischen Synthesen von Zd. H. Skraup und von Döbner und Miller, die übrigens neben den Chinolinderivaten stets auch deren Tetrahydroverbindungen beobachtet haben. Die frei werdenden Wasserstoffatome finden also in dem überschüssigen Chinoliniumsalz das geeignete Objekt zur Reduktion, und es darf wohl ohne weiteres angenommen werden, daß dieselbe über das intermediäre unbeständige Dihydroderivat zu dem bekannten Tetrahydrokörper führt. Auch scheint es uns mit den Beobachtungen von Bamberger und von J. Thiele wohl vereinbar, daß bei dieser Reaktion zu gleicher Zeit das α - und das γ -Kohlenstoffatom die ersten Angriffszentren der Reduktion bilden.

Nach dieser Hypothese existierten also in der Reaktionsflüssigkeit in einem bestimmten Moment sowohl ein 1.2-Dihydrochinolin (II.), als auch ein isomerer 1.4-Dihydrokörper (III). Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß in beiden Verbindungen infolge der ungesättigten Atomgruppierungen des Moleküls die Wasserstoffatome der neu geschaffenen Methylengruppe außerordentlich reaktionsfähig sind und in der bekannten Art dieser Körper mit Carbonylsauerstoff in Reaktion treten können. Bei der »Apocyaninbildung« mögen so die Dihydrochinoline mit dem *o*-Alkylamino-zimtaldehyd unter Wasser- verlust kondensieren und vorerst zur Bildung von Farbstoffen mit offener Kette nach Formel IV Veranlassung geben. Es ist weiter nicht verwunderlich, wenn solche Moleküle ebenso unbeständig als die

Aldehydaminbase (I) oder die Zwischenprodukte der Döbner-Millerschen und Skraupschen Reaktion einer Autoxydation anheimfallen. So würde sich dann als endgültiger Ausdruck der Erythro-apocyanine die Formel V, als die der Xantho-apocyanine die Formel VI aufdrängen. Letztere möchten wir dabei allerdings unter allem Vorbehalt geben.



Solche Farbstoffmoleküle erinnern in gewisser Hinsicht ihrer chromophoren Natur nach an den Indigo resp. das Indirubin. In diesen ist die schwache, basische, chromophore Äthylengruppe der Apocyanine durch die mächtigere saure Ketongruppe ersetzt, und dies mag auch den Unterschied in den Eigenschaften beider Farbstoffklassen genügend zu erklären. Dieser Vergleich ist insofern auch berechtigt, als es uns gelungen ist, durch Kondensation des Chinolinmoleküls z. B. mit Indoxyl, Acenaphthenon usw. Farbstoffe zu synthetisieren, die demnach teils indigoider, teils cyaninartiger Natur sind.

Aus diesen Mitteilungen ergibt sich auch ohne weiteres die Struktur der Cyanine und Isocyanine. Wir werden über dieselben in Bälde berichten und möchten nur, um Mißverständnisse zu vermeiden, anführen, daß bei diesen die Farbstoffbildung durch Kondensation der Methylgruppe des Lepidins resp. Chinaldins mit der Pseudobase eintritt.

Experimentelles.

I. Darstellung der Apocyanine.

Die Versuche zu diesem Teil wurden chronologisch von den HHrn. N. Popper, L. Sznajder, A. Anastachewitch und Paul Strübin ausgeführt. Der Anteil jedes einzelnen ergibt sich aus den Dissertationen ¹⁾.

¹⁾ N. Popper, Sur la constitution des Cyanines. Thèse, Genève 1909.
L. Sznajder, Sur la constitution des Apocyanines. Thèse, Grenoble 1910.
A. Anastachewitch, Sur les colorants de quinoline. Thèse, Genève 1911.
P. Strübin, Sur les Cyanines. Thèse, Genève 1911.

Bei der Darstellung der neuen Chinolinfarbstoffe ließ sich sehr gut nach den Angaben des Patents¹⁾ arbeiten.

28.5 g reines Chinolinjodäthylat wurden in 15 ccm Methylalkohol aufgeköcht und die siedende Flüssigkeit mit 14 ccm einer 10-proz. methylalkoholischen Kalilauge versetzt. Die vorerst gelbe Farbe der Lösung geht dabei über gelbbraun in rot über. Nach 10 Minuten werden weitere 14 ccm der Kalilösung zugefügt. Die Farbe ist nun rotviolett, fuchsinartig, und die Flüssigkeit fängt bald an, unter Ausscheidung von gelben Krystallen zu stoßen. Es wird nun mit ca. 150 ccm Alkohol verdünnt, aufgeköcht und durch Filtration von dem schwer löslichen Xantho-apocyanin-Farbstoff getrennt. Nach dem Erkalten und längeren Stehen krystallisierten prachtvolle, rote, kupferglänzende Nadeln des Erythro-apocyanins.

Die Gesamtausbeute an Farbstoff betrug nach diesem Verfahren gegen 40 % der angewandten Jodide, und zwar entsteht der rote Körper in bedeutend größerer Menge als sein orange-gelber Begleiter.

Da nach F. Miethe und G. Book²⁾ Chinolinjodäthylat in alkoholischer Lösung mit Kali keinen Farbstoff zu bilden vermag, so wurde eine Reihe genauer Versuche angestellt, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Apocyaninbildung dem Auge nach deutlich sichtbar wird.

Wendet man dabei die von der Theorie verlangte Menge Alkali, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül an, und versetzt damit die heiße methylalkoholische Lösung von Chinolin-jodmethylat, so zeigt sich nach minutenlangem Kochen in einer 2 $\frac{1}{2}$ -prozentigen Lösung eine schwache Gelbfärbung, in einer 5-prozentigen eine ausgesprochene gelbe und in einer 10-prozentigen Lösung eine gelbrote Farbe. Bei 20% Salzgehalt scheidet sich nach einigem Stehen bereits etwas roter Farbstoff ab, und bei 40% krystallisiert derselbe nach dem Erkalten der Lösung sofort aus. In der Regel wurde die Operation aber in noch höherer Konzentration mit 75-proz. Lösungen ausgeführt. In wäßriger Lösung ist die Farbstoffbildung noch leichter, wenigstens in verdünnter Lösung, wahrzunehmen. Allerdings wird daraus der Farbstoff nicht krystallinisch, sondern meist als bald erstarrendes Öl abgeschieden. Ein Überschuß an Alkali beeinträchtigt die Farbstoffbildung namentlich in größerer Verdünnung ganz wesentlich, doch wird sie auch bei Zugabe von 2 Molekülen Kali noch nicht ganz unterdrückt. Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß in absolut-alkoholischer, verdünnter Lösung mit Natriumäthylat die Ausbeute an Xantho-apocyanin auf Kosten des roten Farbstoffs bedeutend erhöht wird.

¹⁾ Nr. 154448, Kl. 22 e, Frdl. VII, 326. ²⁾ B. 37, 2010 [1904].

Unter denselben Bedingungen entstehen Farbstoffe aus Chinolinjodmethylat, ferner den Halogenalkylaten von Chinolinderivaten wie 6-Toluchinolin. In allen Fällen wurde die Bildung der Xantho-apocyanine neben den Erythro-apocyaninen konstatiert.

Über Erythro-apocyanine.

Zur Reinigung wird der rote Farbstoff aus Chinolinjodäthylat mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so prachtvoll dunkelrote, kupferglänzende Nadeln. Dieselben lösen sich in Chloroform, Aceton und Wasser, sehr leicht in Alkohol; sie sind unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw.; Nitrobenzol nimmt mit carminroter Farbe auf, die zuerst in blauviolett, dann in braun übergeht. Die Farbe der Eisessiglösung schlägt von braun allmählich in gelb um. Die Substanz besitzt keinen genauen Schmelzpunkt, sie zersetzt sich bei ca. 210—220°. Der prozentualischen Zusammensetzung und der Molekulargewichtsbestimmung nach ist sie ein Bichinolyderivat.

0.1153 g Sbst.: 0.2512 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 721 mm). — 0.1110 g Sbst.: 0.0558 g AgJ.

C₂₂H₂₃N₂J. Ber. C 59.7, H 5.2, N 6.3, J 28.7.
Gef. » 59.4, » 5.2, » 6.4, » 29.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. A. Wrocziński. Nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Acetonlösung bestimmt, ergab sich die Zahl 442 als Molekulargewicht (ber. 425).

Die beschriebenen Krystalle sind das jodwasserstoffsäure Salz der Farbstoff-Base, die aus der heißen, verdünnt-alkoholischen oder wäßrigen Lösung des Farbstoffs durch Alkali als braunrotes Pulver niedergeschlagen werden kann, sich aber leicht oxydiert und nicht rein isoliert werden konnte.

Durch Digerieren der Farbstofflösung mit Silbernitrat läßt sich das Jodhydrat in das in Wasser bedeutend leichter lösliche Diäthylerythro-apocyanin-nitrat überführen. Es krystallisiert aus der konzentrierten wäßrigen Lösung in festen, dunkelroten Prismen, die bei 169—170° schmelzen.

0.1375 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 714 mm).

C₂₂H₂₇N₂, HNO₃. Ber. C 70.0, H 6.1, N 11.1.
Gef. » 70.5, » 6.2, » 10.8.

In analoger Weise bildet sich auch ein Hydrochlorid.

Das nach der oben gegebenen Vorschrift präparierte homologe Dimethyl-erythro-apocyanin-hydrojodid bildet glänzende, tiefrote Nadeln, die bei ca. 238° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0.1306 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.0981 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 715 mm).

C₂₀H₁₉N₂J. Ber. C 57.94, H 4.58, N 6.76.

Gef. » 56.96, » 5.17, » 7.15.

In ihren Eigenschaften unterscheidet sie sich nicht wesentlich von dem Äthylhomologen.

Diese Tatsachen mit den in der Einleitung angeführten Gründen über den Reaktionsverlauf machen es sehr wahrscheinlich, daß die Erythro-apocyanine die einsäurigen Salze von 2.2-Bichinolenen repräsentieren.

Die Farbstoffe besitzen schwach basische Eigenschaften. Sie lösen sich in überschüssigen konzentrierten Mineralsäuren beinahe farblos auf. Die neutralen farblosen Salze werden aber schon durch Verdünnen mit Wasser oder leichtes Erhitzen dissoziiert und bilden die gefärbten basischen Salze zurück. Längeres Einwirken der Mineralsäuren zerstört dagegen die Farbstoffe vollständig.

Oxydationsmittel, wie Pikrinsäure, Chromatlösung, Jod usw., führen die Erythro-apocyanine unter Sprengung der Doppelbindung zwischen den beiden Chinolinkernen in 2.2-Bichinolylderivate über. Diese Doppelbindung scheint demnach der eigentliche Träger der chromophoren Eigenschaften zu sein.

Versetzt man eine erwärmte alkoholische Lösung des Diäthyl-2.2-bichinolen-hydrojodids mit überschüssiger Pikrinsäurelösung, so entsteht vorerst ein schmutzig-roter Niederschlag, der bei längerem Kochen jedoch mehr gelblich wird. Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus feine gelbe Nadeln, die bei 186° schmelzen.

0.1058 g Sbst.: 0.2043 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 713 mm).

C₂₄H₂₅N₃O₁₄. Ber. C 53.0, H 3.4, N 14.5.

Gef. » 52.7, » 3.5, » 14.7.

Nach der Analyse liegt das Diäthyl-dipikrat eines Bichinolyls vor. Für diese Anschauung spricht ferner der Umstand, daß dasselbe auch aus dem unten beschriebenen Bichinolyldijodäthylat — dem mit Jod erhaltenen Oxydationsprodukt des Erythro-apocyanins — mit Pikrinsäure gewonnen werden kann. Neben diesem Dipikrat bildet sich bei der Einwirkung der Pikrinsäure stets auch ein leichter löslicher, roter Körper in untergeordneten Mengen, der bei 162° schmilzt und nicht in genügender Menge isoliert werden konnte. Er oxydiert sich beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zu dem ersten Pikrat. Vielleicht liegt ein neutrales Pikrat des Bichinolens vor.

Durch Natriumbichromat wird der Farbstoff ebenso leicht zerstört. Die wäßrige tiefrote Lösung des Diäthyl-bichinolen-hydrochlorids — aus dem Jodid durch doppelte Umsetzung mit Chlorsilber erhalten — wurde damit kurze Zeit gekocht. Beim Erhalten scheiden sich gelbrote Nadeln aus, die mehrfach aus Wasser umkrystallisiert wurden. Das Salz — Diäthylbichinoly-chromat — wird bei 190° schwarz und schmilzt unter Zersetzung bei 210°

0.1412 g Sbst.: 0.2543 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 715 mm).

(C₂₂H₂₂N₂)₂Cr₂O₇. Ber. C 49.8, H 4.2, N 5.3.

Gef. » 49.2, » 4.5, » 5.4.

Alkoholische Jod-Lösung oxydiert den Erythro-apocyamin-Farbstoff ebenfalls zu einem Bichinolyderivat.

7.56 g Diäthyl-2.2-bichinolen-hydrojodid wurden in etwa 350 ccm Alkohol aufgekocht und mit einer Auflösung von 4.35 g Jod in 450 ccm Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich vorerst gelbrot, hellt sich aber bald wieder auf und besitzt nun eine rein gelbe Farbe. Nach 1/2-stündigem Sieden wurde etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert. Nach dem Erkalten erhält man dann eine gelbe Krystallmasse in quantitativer Ausbeute (11.8 g). In derselben sind zwei Körper enthalten, die leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in wasserhaltigem Alkohol getrennt werden können. Die Hauptmenge besteht aus einer in diesem Lösungsmittel leicht löslichen Substanz, die daraus in langen, citronengelben Nadeln anschießt und bei 198° zusammenschmilzt.

0.1872 g Sbst.: 0.3077 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 5.4 ccm N (14.5°, 709 mm). — 0.1615 g Sbst.: 0.1284 g AgJ. — 1.3998 g Sbst.: 0.0580 g H₂O.

C₂₂H₂₂N₂J₂ + H₂O. Ber. C 45.0, H 4.1, N 4.8, J 43.3, H₂O 3.1.

Gef. » 44.8, » 4.2, » 4.6, » 43.0, » 3.0.

Die Substanz verliert das Krystallwasser bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 100° im Trockenschrank. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, gibt das 2.2-Bichinolyldijodäthylat das oben beschriebene Dipikrat, das durch die Mischprobe (Schmp. 186—187°) und die Analyse mit letzterem identifiziert wurde.

0.1310 g Sbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0484 g H₂O.

C₂₄H₂₆N₂O₁₄. Ber. C 53.0, H 3.4.

Gef. » 53.2, » 3.7.

Das Dijodäthylat ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Mit Kali versetzt, entsteht in der wäßrigen Lösung vorerst ein gelbroter Niederschlag, der nach einigem Stehen und besonders

bei Gegenwart eines Oxydationsmittels beinahe farblos wird und identisch ist mit dem unten beschriebenen Bichinolyldion (?).

Das in Alkohol schwer lösliche zweite Jodderivat des Erythroapocyanins stellt ein dunkelbraunrotes Krystallpulver dar. Es wird aus viel Alkohol krystallisiert und schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Es stellt ein Perjodid des eben beschriebenen Dijodäthylates dar.

0.1790 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 3.2 ccm N (15.5°, 710 mm). — 0.1676 g Sbst.: 0.2097 g AgJ¹⁾.

C₂₂H₂₂N₂J₇. Ber. C 25.1, H 2.0, N 2.6, J 70.8.

Gef. » 25.0, » 2.0, » 2.6, » 67.6.

Daß wirklich ein Perjodid vorliegt, geht daraus hervor, daß durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische Perjodidlösung das Dijodäthylat zurückgebildet wird. Schließlich sei noch angeführt, daß das Dijodid frei von Perjodid dargestellt werden kann, wenn zur Oxydation des Farbstoffs bloß ein Atom Jod zur Verwendung kommt, und daß das Perjodid quantitativ entsteht, wenn 6 Atome Jod einwirken.

Auch Brom addiert sich in der Weise an das Farbstoffmolekül, daß unter Oxydation ein Dihalogenäthylat entsteht, das bei Überschuß des Halogens ein dem obigen Heptajodid analog gebautes Perbromid bildet. Versetzt man nämlich eine Lösung des Diäthylbichinolenjodhydrats in Chloroform solange mit Brom, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so scheidet sich unter Selbsterwärmung ein gelbes Öl ab, das beim Verreiben krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man goldglänzende Blättchen des Perbromids, die bei 197—199° schmelzen.

0.1094 g Sbst.: 0.1626 g Hal-Silber.

C₂₂H₂₂N₂JBr₆. Ber. Hal 65.9. Gef. Hal 66.2.

E. Vongerichten und C. Höfchen haben durch Oxydation des Äthylrots mit alkoholischem Ferricyankalium ausschließlich *N*-Äthyl-2-chinolon erhalten und so ein Dichinolyld-methan-Derivat in einfacher Weise zu einem Chinolin-Derivat abbauen können. In der Hoffnung, die Verkettungsstellen der beiden Chinolinkerne in unseren Bichinolen- resp. Bichinolylderivaten durch dieselbe Oxydation einwandfrei feststellen zu können, haben wir diese Körper demselben Prozesse unterworfen.

Da die Erythroapocyanine in Gestalt der Hydrojodide in kaltem Wasser schwer löslich sind, wurden dieselben zur Oxydation mittels Digerieren mit Chlorsilber in alkoholischer Lösung vorerst in die leicht löslichen Chloride übergeführt. Nach der Trennung vom Silbersalz und dem Verdampfen des Alkohols wurden die Rückstände in

¹⁾ Die zur Jodbestimmung verwandte Substanz erwies sich als ziemlich stark aschenhaltig.

kaltem Wasser aufgenommen und tropfenweise unter ständigem Rühren in eine kalt gehaltene alkalische Ferricyanidlösung eingetragen. Es bildet sich dabei vorerst ein gelbroter Niederschlag, der aber bald hellgelbe Färbung annimmt. Von Wichtigkeit ist, daß die Farbstoffe in reiner Form zur Verwendung kommen, sonst entstehen bei der Operation leicht ölarartige Harze. In dieser Weise wurden die roten Farbstoffe aus Chinolinjodäthylat und Chinolinjodmethylat behandelt.

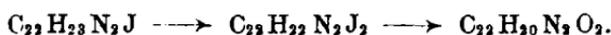
Das Oxydationsprodukt aus Diäthyl-bichinolen-hydrochlorid haben wir zur Reinigung mehrmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, um es von geringen Mengen eines hartnäckig begleitenden Öles zu trennen. Es bildet dann rein weiße, feine Nadeln, die bei 176° schmelzen.

0.1022 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 8.7 ccm N (24°, 718 mm).

C₂₂H₂₀N₂O₂. Ber. C 76.7, H 5.8, N 8.1.

Gef. » 77.1, » 5.9, » 8.0.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab nach Versuchen von Hrn. Dr. A. Wrocinski aus der Gefrierpunktniedrigung des Benzols das Molekulargewicht 379, während sich 344 berechnet. Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn an Stelle des Erythro-apocyanins das daraus erhaltene Bichinolyldijodäthylat der Oxydation unterworfen wird. Die Reaktion kann demnach durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



Über die Konstitution des Oxydationsprodukts läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen. Der Sauerstoff ist darin nicht als Hydroxylsauerstoff gebunden. Wir hatten ursprünglich die Formel eines *N,N*-Diäthyl-2.2-bichinolyldions-(4.4) für wahrscheinlich gehalten. Neuere Versuche machten diese Anschauungen aber wieder wankend. Ausgeschlossen bliebe ja auch nicht die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel C₂₂H₂₂N₂O₂ mit einer in 2-Stellung geöffneten Kette. Das Oxydationsprodukt ist beinahe unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Ligroin und Äther, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Salzsäure beim Erhitzen, krystallisiert daraus aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Mit Platinchloridlösung dagegen gibt es ein leicht dissoziierendes Doppelsalz, das bei ca. 196—197° schmilzt. Durch Salpetersäure wird es sehr leicht nitriert.

Der in analoger Weise dargestellte homologe Dimethylkörper aus dem Dimethyl-bichinolen-hydrochlorid zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften. Gereinigt wurde er durch Krystallisation aus Alkohol und schließlich durch Lösen in Benzol und Aus-

fällen mit Ligroin. Er bildet gelbliche rhomboedrische Krystalle vom Schmp. 243°.

0.1355 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 722 mm).

C₂₀H₁₆N₂O₂. Ber. C 75.9, H 5.1, N 8.9.

Gef. » 75.7, » 5.1, » 8.7.

Die Substanz ist außerordentlich beständig. Durch alkoholische Kalilauge und durch konzentrierte Salzsäure wird sie auch beim Erhitzen unter Druck auf 150° nicht verändert.

Über die Xantho-apocyanine.

Dieselben bilden sich bei der Farbstoffdarstellung in sehr untergeordneten Mengen und konnten infolgedessen bisher einer eingehenden Untersuchung nicht unterzogen werden. Die beste Ausbeute wurde bei Verwendung von absolutem Alkohol und Natriumäthylat erzielt, sie betrug dabei gegen 15% des angewandten Jodids.

Die Salze der Xantho-apocyanine unterscheiden sich von den roten Farbstoffen durch ihre bedeutend hellere Nuance. Sie sind von orangegelber Farbe, viel schwerer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und zeigen in Lösung eine hübsche gelbgrüne Fluorescenz. Sie schmelzen bedeutend höher — über 300° — und sind gegen Mineralsäuren beständiger als die Erythro-apocyanine. Durch Alkalien wird aus den Salzen eine hellgelbe (vielleicht ungefärbte?) Verbindung niedergeschlagen. Weder durch Jod, noch durch Ferricyanalkalium in alkalischer Lösung lassen sie sich wie die roten Farbstoffe oxydieren. Sichere Anhaltspunkte über ihre Konstitution liegen nicht vor. Neben der in der Einleitung gegebenen Formel von Dialkyl-2,4-bichinolen-Salzen ist diejenige von Dihydroprodukten der Erythro-apocyanine in Betracht zu ziehen.

Der orangegelbe Farbstoff aus Chinolin-jodäthylat wurde zuerst aus heißem Wasser, dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Er bildet prachtvolle, zu einem Filz vereinigte, lange Nadeln und schmilzt unter Zersetzung gegen 320°. Die Substanz enthält Krystallwasser, das beim längeren Stehen im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wird.

0.1068 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 7.2 ccm N (10°, 729 mm).

C₂₂H₂₂N₂J + H₂O. Ber. C 57.3, H 5.4, N 6.1.

Gef. » 57.1, » 4.8, » 6.1.

Aus Methylalkohol krystallisiert der Farbstoff ebenfalls mit Krystallalkohol in prächtigen kleinen Prismen.

0.1722 g Sbst.: 0.3711 g CO₂, 0.8862 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 7.0 ccm N (14°, 713 mm). — 0.1622 g Sbst.: 0.0780 g AgJ. — 1.6614 g Sbst.: 0.1143 g CH₄.OH.

$C_{27}H_{23}N_3J + CH_3.OH.$ Ber. C 58.2, H 5.7, N 5.9, J 26.8, $CH_3.OH$ 6.7.
Gef. » 58.5, » 5.6, » 5.5, » 26.0, » 6.9.

Die analoge Zusammensetzung zeigt der gelbe Farbstoff aus Chinolin-jodmethylat, der durch Krystallisation aus Methylalkohol in kleinen Nadeln erhalten wurde. Er schmilzt über 300°. Die Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0.1381 g Sbst.: 0.2938 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.1436 g Sbst.: 8.9 ccm N (12°, 713 mm).

$C_{20}H_{19}N_3J.$ Ber. C 58.0, H 4.6, N 6.8.
Gef. » 58.0, » 4.5, » 6.9.

Durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat erhält man das in Wasser und Alkohol erheblich löslichere Nitrat, das ebenfalls in orangegelben Nadeln krystallisiert, sich aber scheinbar beim Trocknen bei 120° teilweise zersetzt.

0.1037 g Sbst.: 0.2571 g CO_2 , 0.0407 g H_2O . — 0.1340 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{20}H_{19}N_3O_3.$ Ber. C 68.7, H 5.5, N 12.0.
Gef. » 67.6, » 4.4, » 11.6.

Die Xantho-apocyanine besitzen keine basischen Eigenschaften mehr; sie können durch Zusatz von Mineralsäuren aus den Lösungen abgeschieden werden. Durch Alkalien werden beinahe farblose Basen niedergeschlagen, die außerordentlich veränderlich sind, keinen genauen Schmelzpunkt besitzen und für die eine prachtvolle blaue Fluorescenz beim Lösen in Alkohol oder konzentrierter Schwefelsäure charakteristisch zu sein scheint.

Genf, Februar 1911. Universitätslaboratorium.

90. K. O. R. Daniel und M. Nierenstein: Über die Verwendung von Carbalkyloxy-Derivaten für die quantitative Bestimmung von Hydroxylen.

(Eingegangen am 20. Februar 1911.)

Emil Fischer und K. Freudenberg¹⁾ haben mit ihren Untersuchungen über den Aufbau von Depsiden — gerbstoffartige Verbindungen — den Beweis erbracht, daß die Carbalkyloxylierung dieser Verbindungen Verschiebungen im Moleküle nicht befürchten läßt. Ähnliche gute Erfahrungen hat auch der eine²⁾ von uns bei der Isolierung der Digallussäure und der Ellagen-gerbsäure gemacht. Wir haben

¹⁾ A. 372, 32 [1910].

²⁾ Nierenstein, B. 43, 628, 1269 [1910].