

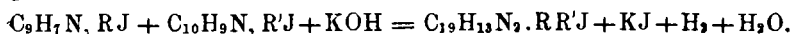
180. Adolf Kaufmann und Ernst Vonderwahl: Konstitution, Synthese und Abbau der Cyanine.
(II. Mitteilung über Chinolin-Farbstoffe)¹⁾.

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Die Cyanine wurden von C. G. Williams²⁾ entdeckt und bereits von A. W. Hofmann³⁾, sowie Nadler und Merz⁴⁾ einer eingehenden Untersuchung gewürdigt.

Die Farbstoffe entstehen, wenn man ein Gemisch der Jodalkyl-Verbindungen von Chinolin und Lepidin mit Alkali behandelt. Isomere Isocyanine erhielten Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ und gleichzeitig Spalteholz⁶⁾, indem sie das Lepidin durch Chinaldin ersetzten.

Nach Feststellung der Bruttoformel haben Hoogewerff und van Dorp den Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Cyanine enthalten demnach zwei Chinolinkerne. Sie entstehen in Form ihrer Jodide als einsäurige Salze starker zweisäuriger Basen. Das Jod läßt sich gegen andere Säureradikale austauschen. Die mono-aciden Salze krystallisieren gut und sind intensiv gefärbt. Charakteristisch für die meisten dieser Farbstoffe ist der Krystallwasser- oder Alkohol-Gehalt. Die blauen resp. rotviolettten Salzlösungen werden selbst durch schwache Säuren momentan entfärbt. Bei geeigneter Konzentration krystallisieren aus den entfärbten Lösungen die neutralen di-aciden Salze. Diese sind hellgelb und zerfallen außerordentlich leicht in Farbstoff und Säure. Ist kein Säureüberschuß vorhanden, so genügt ein Erhitzen der Substanz oder der Lösung gegen 100° oder auch die Capillarkraft der Seide oder des Filtrierpapiers.

Die einsäurigen Farbsalze dagegen sind sehr beständig. Sie besitzen den Charakter stark basischer, quartärer Chinoliniumsalze. Ihre wäßrige Lösung schmeckt schwach bitter; durch Alkali, wenigstens in der Kälte, wird sie nicht angegriffen. Dagegen vermag feuchtes Silberoxyd, den Säurerest unter Bildung einer leicht verharzenden Farbbase zu eliminieren.

¹⁾ B. 44, 960 [1911]. ²⁾ J. 1856, 532, ibid. 1860, 735.

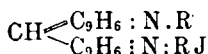
³⁾ J. 1862, 351. ⁴⁾ J. pr. [1] 100, 129.

⁵⁾ R. 2, 28 [1883], ibid. 3. 317 [1884]. ⁶⁾ B. 16, 1847 [1883].

E. Vongerichten und C. Höfchen ¹⁾ haben ferner die Anwesenheit eines tertiären Stickstoffs im Molekül durch Anlagerung von Jodäthyl nachgewiesen.

Frühzeitig drängte sich die Erkenntnis auf, daß die reaktionsfähige Methylgruppe des Lepidins resp. Chinaldins an der Reaktion teilnimmt und den Brückenkohlenstoff zwischen den beiden Chinolinkernen hergibt. So hat zuerst H. Decker ²⁾ die Cyanine als ein Produkt der Wechselwirkung zwischen 1 Molekül 2-Chinolon und 1 Molekül Lepidin- resp. Chinaldin-halogenalkylat dargestellt. E. Vongerichten und C. Höfchen ³⁾ haben dann gezeigt, daß die Methylgruppe in 2- resp. 4-Stellung bei der Reaktion hervorragenden Anteil hat. Bei Anwendung von Benzyliden-chinaldin oder 2-Isopropylchinolin an Stelle des Chinaldins trat keine Isocyanin-Bildung ein. Schließlich haben A. Kaufmann und P. Strübin ⁴⁾ gefunden, daß die aus den quartären Salzen des Chinolins allein entstehenden Apocyanine zu einer anderen Farbstoffklasse gehören. Die intakte Methylgruppe des Chinaldins ist also zur Isocyaninbildung unbedingt notwendig.

Gestützt auf alle diese Resultate läßt sich für das Farbstoffmolekül der folgende Ausdruck aufstellen:



Während die Verkettungsstelle des Brückenkohlenstoffs mit dem einen Chinolinkern in den Isocyaninen in 2-, in den Cyaninen in 4-Stellung naturgemäß festgelegt ist, konnte man sich bis anhin über den Kuppelungsort des zweiten Kerns keine volle Klarheit verschaffen. Ebenso verhält es sich mit der Lage der doppelten Bindung, die den Methankohlenstoff mit dem einen Kerne verbinden müßte.

Schon Hoogewerff und van Dorp war es aufgefallen, daß Lepidin-alkyljodide allein keine Cyanine zu bilden vermögen, während die Chinaldinsalze Isocyanine geben. Diese Beobachtung veranlaßte dann A. Miethe und G. Bock ⁵⁾ anzunehmen, daß die Bindung des zweiten Moleküls mit dem Methankohlenstoffatom über die 4-Stellung erfolge, so daß bei 4-Derivaten eine Kuppelung nicht eintreten kann ⁶⁾. Diese Tatsache hat die beiden Forscher auch zur Aufstellung einer

¹⁾ B. 41, 3054 [1908]. ²⁾ B. 24, 692 [1891]. ³⁾ l. c.

⁴⁾ B. 44, 690 [1911]. ⁵⁾ B. 37, 2008 und 2821 [1904].

⁶⁾ Wie die Lepidine verhalten sich übrigens 8-Chinaldinderivate und ebenso α -Naphthochinaldine. Deswegen sprachen A. Kaufmann und P. Strübin die Isocyanine anfänglich als Butadien-Derivate an, deren Struktur den Farbcharakter wohl zu erklären vermochte.

entsprechenden Cyaninformel bewogen, die jedoch keinen Anklang gefunden hat. Am treffendsten hat wohl W. König¹⁾ Kritik daran geübt, und dessen aus theoretischen Überlegungen abgeleitete Formel wird durch unsere heutigen experimentellen Untersuchungen vollkommen bestätigt.

Es wurde nämlich gefunden, daß nicht nur Chinaldin mit sich selbst, sondern allgemein 2-substituierte Chinolinderivate, z. B. 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat, mit Chinaldin-alkylhalogeniden unter Isocyaninbildung zu reagieren vermögen. Andererseits liefert 4-Phenyl-chinaldin-jodäthylat keinen Farbstoff dieser Klasse. Daran schließt sich dann die Beobachtung, daß Chinolinderivate mit leicht beweglichem Substituenten in 4-Stellung bei der Kondensation mit Chinaldin-jodalkylat unter Eliminierung des Substituenten Isocyanine geben. So entstehen aus 4-Chlor-chinolin-jodäthylat und Chinaldin-jodäthylat das längst bekannte Äthylrot, aus 4-Chlor-2-phenyl-chinolin-jodmethylat und Chinaldin-jodäthylat derselbe Farbstoff wie aus dem nicht chlorierten 2-Phenyl-chinolin²⁾.

Diese neue Synthese der Farbstoffe beweist eindeutig, daß:

1) das Methan-Kohlenstoffatom den zweiten Chinolinkern in 4-Stellung kuppelt.

2) bei der Cyaninbildung an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Molekül Salzsäure eliminiert werden kann. Dadurch erhält aber die ältere wasserstoffärmere Bruttoformel von Hoogewerff und van Dorp definitiv den Vorzug vor derjenigen von Spalteholz, Miethe und Book.

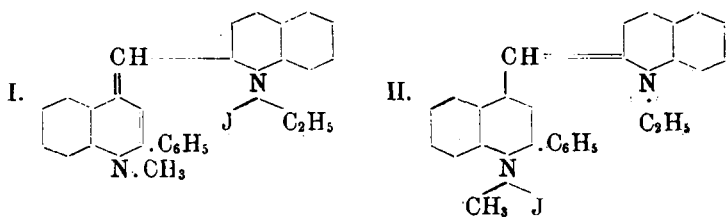
Es bleibt nunmehr für den Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat und 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat die Auswahl zwischen den beiden isomeren Formeln I und II³⁾, die sich vornehmlich in der Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

¹⁾ J. pr. [2] 73, 100 [1906].

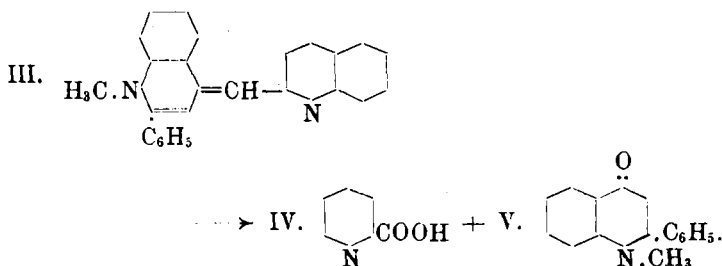
²⁾ In analoger Weise gibt, wie Vongerichten und Höfchen nachgewiesen haben, das *N*-Methyl- γ -chinaldon aus γ -Oxychinaldin-chlormethylat mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung mit der Isobase einen Isocyanin-farbstoff. Unter den angeführten Bedingungen geben weder *N*-Methyl- α -chinolon noch *N*-Methyl-lepidon Farbstoffe (B. 41, 3062 [1908]; C. 1908, II 6, 1607).

³⁾ Letztere Formel mußte hauptsächlich nach den Untersuchungen von Vongerichten und Höfchen über die Chinaldin-Isobase in Betracht gezogen werden.

Der Abbau des synthetisierten Farbstoffes hat zugunsten der Formel I entschieden¹⁾.



Beim Erhitzen des Isocyanins im Vakuum wird Jodäthyl abgespalten. Als Rückstand erhält man eine gelbbraun gefärbte, gut krystallisierende Isocyaninbase III, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chinaldinsäure IV und (wahrscheinlich) *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon V zerfällt. Ein Cyanin nach Formel II hätte dagegen Jodmethyl abspalten und bei der Oxydation *N*-Äthyl-2-chinolon und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure liefern müssen.



Ihrer Konstitution entsprechend, sollen von jetzt ab die Isocyanine als Chinolylen-chinaldin-, die Cyanine als Chinolylen-lepidin-derivate²⁾ bezeichnet werden³⁾.

Die Tatsache, daß die Isocyanine rote, die Cyanine blaue Farbstoffe sind, erklärt sich, wenn man mit W. König annimmt, daß beide Chinolinkerne — vielmehr die wechselnde Reihe der doppelten Bindungen — als solche den Chromophor bilden. Dadurch erhalten die Lepidinfarbstoffe eine Doppelbindung mehr als die

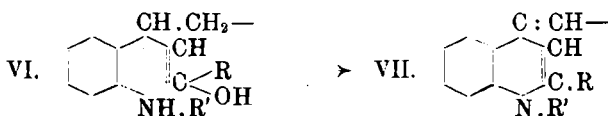
¹⁾ Aus dem neutralen Dijodid des Farbstoffes — bei dem diese Isomerie nicht mehr besteht — bildet sich nur die Form I zurück, die in diesem Falle, offenbar wegen der 2-ständigen Phenylgruppe, die stabilere ist.

²⁾ Für letztere ist allerdings vorläufig die Synthese aus 4-Chlorchinolinen und Lepidin, ebenso wie der Abbau, nicht durchgeführt worden.

³⁾ In der ersten Mitteilung (B. 44, 690 [1911]) ist unkorrekterweise statt Chinolylen der Ausdruck Chinolen gebraucht worden, der leicht mißverstanden werden könnte.

Isocyanine. In Übereinstimmung damit steht, daß die Salzbildung in demjenigen Chinolinkerne, den man sonst als Auxochrom zu betrachten geneigt wäre, Farbvertiefung zur Folge hat und erst die Neutralsalzbildung im zweiten chinoiden Kerne durch intramolekulare Umlagerung — Bildung von Dialkylatsalzen des Dichinolylmethans — die Farbaufhellung bringt.

Gibt man sich schließlich Rechenschaft über den mutmaßlichen Verlauf der Cyanin- und Isocyaninbildung, so ersieht man auch hier, daß die 2-Chinolanol-Theorie von H. Decker keine ausreichend befriedigende Erklärung zuläßt¹⁾. Anders verhält es sich bei Annahme der Carbonylamin-Formel für die Chinolinpseudobasen. Diese enthält ein System zweier benachbarter doppelter Bindungen (.CH:CH.CR:O). In bekannter Weise kann dadurch Addition der reaktionsfähigen Methylgruppe des Chinaldins oder Lepidins in 1.4-Stellung eintreten. Das entstehende Kondensationsprodukt VI wird der Oxydation ebenso leicht zugänglich sein, als der eine von uns dies kürzlich mit J. M. Plá y Janini für die Pseudobase des 2-Phenylchinolin-jodmethylats nachgewiesen hat. Gleichzeitig kann aber auch in der schwach alkalischen Lösung — also unter den Bedingungen der Friedländerschen Synthese von Chinolinderivaten — unter Wasseraustritt Ringschluß und Bildung des Farbstoffmoleküls VII stattfinden:



Nachdem so die Konstitution der Cyanine mit Sicherheit gegeben ist, verlohnt es sich, Untersuchungen anzustellen über die Beziehungen, die zwischen der Struktur und dem eigentümlichen großen Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe bestehen mögen.

¹⁾ An dieser Stelle fühle ich mich verpflichtet, zu erklären, daß ich an den kürzlich erschienenen beiden Abhandlungen von Hermann Decker und Adolf Kaufmann*) keinen weiteren Anteil habe als den, seinerzeit (1905—1906) einen großen Teil des experimentellen Materials bearbeitet zu haben.

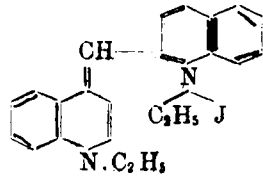
Unterdessen haben mich meine Arbeiten auf diesem Gebiete zu einer etwas anderen Ansicht über den Gegenstand geführt, einer Auffassung, über welche ich teilweise schon berichtet habe**), und deren weitere Begründung in späteren Publikationen gelegentlich erfolgen wird. A. K.

*) J. pr. 84, 219 u. 425.

**) B. 44, 680 [1911].

Experimentelles.

(Nach Versuchen von P. Strübin und E. Vonderwahl.)

Darstellung des Äthylrots (*N*-Äthyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat),

Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch der Jodäthylate des Chinaldins und Chinolins. Es ist wiederholt konstatiert worden, daß zur Erzielung der besten Ausbeute ein Überschuß — mindestens zwei Moleküle — des Chinolinsalzes in Verwendung gebracht werden müssen, trotzdem nur eines derselben mit dem Chinaldin-jodäthylat in Reaktion tritt und zur Farbstoffbildung theoretisch notwendig ist. Eine befriedigende Erklärung für diese auffallende Tatsache ist bis heute nicht gegeben worden. Wir haben nunmehr festgestellt, daß sich neben dem Äthylrot stets auch das Diäthyl-erythro-apocyanin bildet¹⁾.

17.5 g (1 Mol.) Chinaldin jodäthylat und 33 g (2 Mol.) Chinolin-jodäthylat werden in einem Liter kalten Alkohols gelöst und mit 33 ccm (1 Mol.) einer 10-proz. alkoholischen Kalilösung versetzt. Nach zweitägigem Stehen hatten sich 12 g eines wohlkristallisierten Produktes abgeschieden. Nach einmaligem Einengen wurden weitere 10 g derselben Substanz erhalten. Schon mit bloßem Auge konnten darin zweierlei Krystalle erkannt werden. Neben braunrot gefärbten Nadeln lagen die grün-schillernden Kryställchen des Äthylrots eingebettet. Die beiden Farbstoffe lassen sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol, in dem das Äthylrot schwerer löslich ist, trennen. Die Ausbeute an reinem Äthylrot betrug 7.5 g.

In den alkoholischen Mutterlauge schießen die langen, braunroten Nadeln des Diäthyl-erythro-apocyanin-hydrojodids an, die durch Vergleich mit einem älteren, auf anderem Wege gewonnenen Präparat identifiziert werden konnten. (Ausbeute 14 g.)

¹⁾ Bei der Zusammenstellung der Arbeit über die Apocyanine (B. 44, 690 [1911]) nach den Thesen der verschiedenen Herren Mitarbeiter ist mir ein unliebsames Versehen unterlaufen. Das auf S. 697—698 beschriebene Perjodid enthält nicht sieben — wie irrtümlich berechnet worden war —, sondern bloß fünf Atome Jod. Die Analysen mit neuen Substanzproben ergaben:

0.1480 g Sbst.: 0.1475 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 0.1039 g CO₂, 0.0200 g H₂O. — 0.1426 g Sbst.: 4.1 ccm N (19°, 715 mm).

C₂₇H₂₃N₇J₅. Ber. C 27.8, H 2.3, N 2.9.
Gef. > 27.2, 27.6, > 2.5, 2.2, > 3.1.

Ebenso ist auf S. 698 die Formel (C₂₇H₂₃N₇)₂Cr₂O₇ statt C₇₇H₇₁N₂₁Cr₂O₇ als Druckfehler stehen geblieben.

A. K.

Die Ausbeute an dem Apocyanin-Farbstoff wird wesentlich verringert, wenn sich die Kondensation in siedend alkoholischer Lösung vollzieht, während umgekehrt die Äthylrotbildung besser verläuft. Der Chinolinfarbstoff ist dann auch nicht leicht krystallinisch zu isolieren, sondern verschwindet öfters vollkommen in den stark konzentrierten Mutterlaugen in Form einer ölartigen, schmierigen Masse.

Die Aufarbeitung derselben war nicht ohne Interesse. Nach dem Abddestillieren des Alkohols geht mit Wasserdampf ein farbloses Öl über, das den scharfen Geruch hydrierter Chinolinbasen besitzt. Dieses Destillat wurde fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt¹⁾. Aus den Niederschlägen konnten infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit drei Verbindungen isoliert werden. Aus der warmen alkoholischen Lauge erscheint zuerst Chinolin-pikrat, das aus heißem Wasser in langen biegsamen Nadeln vom Schmp. 203° krystallisiert. Die mit Alkali daraus abgeschiedene Base bildet das für Chinolin charakteristische Chromat, Schmp. 165—166°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisieren hellgelbe Nadelchen eines zweiten Pikrates, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 175—176° schmilzt. Seine Konstitution konnte wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (Gef. C 52%, H 3.9%, N 14.3%.)

Schließlich erwies sich die in Alkohol leicht lösliche dritte Substanz als *N*-Äthyl-tetrahydro-chinolin-pikrat. Es krystallisiert in wohlausgebildeten, braungelben Prismen, die bei 117—118° schmelzen²⁾.

0.1385 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 18.0 ccm N (20°, 712 mm).

C₁₇H₁₉N₄O₇. Ber. C 52.3, H 4.6, N 14.4.

Gef. » 52.7, » 4.7, » 14.4.

Die freie Base riecht stechend, in saurer Lösung gibt sie mit Natriumnitrit eine gelbrote Färbung.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen rotbraunen Masse. Von Benzol werden nicht unerhebliche Mengen basischer, kaum gefärbter Bestandteile ausgezogen, aus denen wir aber bisher kein einheitliches Produkt isolieren konnten. Kocht man den Rückstand mit heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle aus, so erhält man nach starkem Konzentrieren der Lösung größere Mengen von Chinaldin-jodäthylat zurück.

Chinolin- und Äthyl-tetrahydrochinolin-pikrat konnte A. Anastasewitch³⁾ in ähnlicher Weise bei der Aufarbeitung der Apocyanin-

¹⁾ Siehe dazu H. Decker, B. 36, 1215, 2568 [1903].

²⁾ H. Decker macht mich darauf aufmerksam, daß der Körper zuerst von ihm (B. 36, 2572 [1903]) mit demselben Schmelzpunkte beschrieben worden ist. J. v. Braun hat denselben bei 122° gefunden und wohl irrtümlicherweise den Stickstoffgehalt zu 13.5% berechnet (B. 42, 2226 [1909]).

³⁾ Thèse, Genève 1911.

Rückstände nachweisen. Dabei ist es außerdem L. Sznajder¹⁾ noch gelungen, in sehr geringen Mengen durch Ausschütteln der Farbstoff-Mutterlaugen mit Benzol *N*-Äthyl-2-chinolon aufzufinden. Auch die Ausbeute an den anderen Basen ist minimal. Der Nachweis von Hydrierungs- und Oxydationsprodukten des Chinolin-jodäthylates stützt die Erklärung, die A. Kaufmann und P. Strübin über den mutmaßlichen Verlauf der Apocyanin-Reaktion gegeben haben.

Die Rückgewinnung von unverändertem Chinaldiniumsalz bei der Äthylrot-Bildung weist darauf hin, daß in einem Gemisch der quartären Salze von Chinolin und Chinaldin die Chinoliniumsalze zuerst vom Alkali verändert werden und teilweise unter sich — unter Bildung von Apocyaninen —, teilweise mit dem Chinaldiniumsalz Cyanine entstehen lassen.

Zieht man die Bildung aller dieser Nebenprodukte in Betracht, so werden uns auch die Angaben der verschiedenen Forscher über die Ausbeuten an Cyanin-Farbstoffen verständlich. Wird das Apocyanin und das zurückgewonnene Chinaldiniumsalz in Rechnung gestellt, so berechnet sich die Ausbeute an Äthylrot in obigem Versuch zu 78% der Theorie, während der absolute Verlust an Chinolinjodäthylat 30%, an Chinaldinjodäthylat bloß 8% beträgt.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß wir bei Durchsicht der älteren Literatur den Eindruck gewonnen haben, daß bereits Spalteholz²⁾ das Diäthyl-erythro-apocyanin in Händen hatte; sicher ist aber, daß A. W. Hofmann³⁾ in einem Handelsprodukt das höhere Amylhomologe, $C_{28}H_{38}N_2J$, neben dem eigentlichen Cyanin, $C_{30}H_{40}N_2J$, feststellte.

Eigenschaften des Farbstoffes.

Das Äthylrot besitzt die Eigenschaft, Alkohol molekular zu binden. Die Additionsprodukte vermögen sich ineinander umzulagern; dazu genügt ein kurzes Erhitzen, oft schon ein längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, mit einem überschüssigen, homologen Alkohol. Krystallographisch unterscheiden sich die Produkte in den untersuchten Fällen in interessanter Weise.

N-Äthyl-4-chinolylen-chinaldinäthyljodid-methanol aus der Äthylverbindung durch Lösen in Methylalkohol und längeres Stehen erhalten, erscheint in großen Krystallen von ziemlich variablem, prismatischem bis tafelförmigem Habitus mit charakteristisch gekrümmten Flächen. System triklinisch-pseudomonoklinisch. Im durchfallenden Lichte ist die Substanz lebhaft purpurrot und mehr oder weniger

¹⁾ Thèse, Grenoble 1910.

²⁾ B. 16, 1849 [1883].

³⁾ J. 1862, 351.

grünlich, ziemlich schwach dichroitisch mit dunkleren und bleicheren graugrünen Tönen.

0.1598 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 0.0931 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, CH₃.OH. Ber. C 59.2, H 5.6, J 26.1.

Gef. » 59.0, » 5.5, » 26.0.

Äthanol-Derivat: Durch Krystallisation des Farbstoffes aus Äthylalkohol erhalten. Grüne, lebhaft schillernde Nadeln, die meist zu feinen Blättchen vereinigt sind. Im durchfallenden Licht ebenfalls purpurrot, aber mit viel reichlicherem Grün, sehr intensiv polychroitisch in sehr verschiedenen und lebhaften Tönen auf den verschiedenen Flächen.

0.1871 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 0.0954 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, C₂H₅.OH. Ber. C 60.0, H 5.8, J 25.3.

Gef. » 60.3, » 5.3, » 25.9.

Pentanol-Verbindung: Aus den niederen Homologen durch Erhitzen in Amylalkohol in kleinen Kryställchen abgeschieden; ziemlich intensiv dichroitisch in den folgenden Tönen: dunkles und verblicheues ziegelrot, rosa, violett und grün¹⁾.

0.1713 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.0858 g AgJ.

C₂₃H₂₃N₂J, C₅H₁₁.OH. Ber. C 61.9, H 6.5, J 23.4.

Gef. » 61.2, » 5.9, » 23.3.

Bei der spektroskopischen Untersuchung²⁾ des Farbstoffs in wäßriger oder verschieden alkoholischer Lösung ergab sich, daß das Spektrum zwei charakteristische symmetrische Absorptionsstreifen aufweist, deren Maxima beim Hauptstreifen bei 559 $\mu\mu$, beim schwächeren Nebestreifen bei 518 $\mu\mu$ liegen. Während der letztere schon bei einer Verdünnung von 1:ca. 50000 verschwindet, ist der erstere bei 1:250000 noch deutlich wahrnehmbar. In wäßriger Lösung verschwinden beide Streifen ungemein viel rascher, schon bei einer Verdünnung von 1:ca. 20000.

Gegen wenig Alkali ist der Farbstoff in der Kälte resistent; von einem großen Überschuß und in der Hitze wird er allmählich — wahrscheinlich unter Bildung von Oxydationsprodukten — zerstört.

¹⁾ Hr. Sabot, Assistent am mineralogischen Institut, wird die krystallographisch-optischen Untersuchungen der Farbstoffe fortsetzen. Für seine bisherigen Bemühungen sei ihm auch hier unser bester Dank ausgesprochen.

²⁾ Als Apparat diente ein gewöhnliches Bunsen-Spektroskop; die Angaben können deshalb keinen allzugroßen Anspruch auf Genauigkeit machen. Zur Erkennung und Vergleich der Farbstoffe ist immerhin die Methode recht wertvoll.

Das Äthylrot besitzt basischen Charakter. Es löst sich in der Kälte spielend leicht in verdünnten Mineralsäuren, ebenso Essigsäure und bis zu einem gewissen Grade auch Kohlensäure. Spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß durch eine einstündige Kohlensäure-Behandlung ungefähr $\frac{3}{4}$ des Farbstoffes in das farblose Salz übergeführt werden. Aus den ungefärbten Neutralsalzlösungen kann durch Addition von Soda, Ammoniak oder kaustischem Alkali der Farbstoff unverändert wieder ausgefällt werden.

Nach G. Nadler und V. Merz¹⁾ sollen sich die Cyanine wie Diamine verhalten und mit Säuren mono-, di- und tri-acide Salze bilden. Die monoaciden Salze sind die Farbstoffe selbst; auch die zweisäurigen Salze sind stark gefärbt, und nur die tri-aciden Salze sind farblos. Da diese Angaben der beiden Forscher mit den älteren von A. W. Hofmann²⁾ in Widerspruch stehen, so erschien es uns angebracht, solche Neutralsalze in Substanz zu isolieren und zu analysieren.

2 g Äthylrot wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zur heißen Lösung solange jodfreie Jodwasserstoffsäure zugesetzt, bis die violette Farbe verschwunden und in gelbbraun übergegangen war. Nach längerem Stehen über gepulvertem Kali im Vakuum krystallisieren gelbe Nadeln. Sie schmelzen bei 233—234°.

0.1661 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₂₃H₂₄N₂J₂ + H₂O. Ber. C 46.0, H 4.3.

Gef. » 45.4, » 4.4.

Eine analoge Zusammensetzung besitzen die neutralen Salze der unten beschriebenen Farbstoffe. Es bestätigen also die Analysen die Angaben A. W. Hofmanns, nach denen die neutralen, farblosen Salze nicht triacid, sondern nur zweisäurig sind. Beim Lösen und Aufkochen in Wasser oder Alkohol erscheint sofort wieder die Cyaninfärbung. Ja schon beim Erhitzen auf 70—100° des festen Salzes bildet sich das ungefärbte Salz zurück. Es ist deshalb auch unmöglich gewesen, das Krystallwasser auszutreiben. Beim längeren Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum wird es nicht abgegeben.

Cyanin-Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat allein.

N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat.

Eine wäßrige Lösung von Chinaldin-jodäthylat scheidet auf Zusatz von Alkali einen schönen, gelben Niederschlag ab, der sich nach kurzer Zeit zu rötten beginnt und allmählich verharzt. Vielfache Versuche in ähnlicher Weise, wie früher angegeben, mit Phenylhydrazin, Anilin usw. ein Derivat der Pseudobase zu erhalten, verliefen bisher

¹⁾ J. pr. [1] 100, 129 [1867].

²⁾ J. 1862, 351.

resultatlos. Bringt man die Base auf ein Filter und wäscht mit Wasser nach, so läuft dieses bald rotviolett ab. Ebenso entsteht ein Cyanin-Farbstoff, wie E. Vongerichten und C. Höfchen gezeigt haben, beim Lösen der Pseudobase in Alkohol oder beim Aufnehmen derselben in alkoholischer Chinolinjodäthylat-Lösung. Die Farbstoffbildung tritt aber nicht ein, wenn die getrocknete Pseudobase in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther, Benzol) erhitzt wird¹⁾.

Zur Darstellung des Chinaldin-Farbstoffes wurden 29.9 g Chinaldin-jodäthylat am Rückflußkühler in 150 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und im Verlauf von 20 Minuten mit 28 ccm einer 10-prozentigen Kalilösung versetzt. Die rotviolette Lösung wurde hierauf in ein Becherglas abgegossen. Nach fünftägigem Stehen hatten sich mächtige, zu Büscheln vereinigte, blaue Spieße neben einem am Boden klebenden Harze abgeschieden. Die Krystalle wurden abgutscht und durch wiederholtes Auskochen mit Äther von den Verunreinigungen getrennt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man den Farbstoff rein.

0.1168 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 713 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.0682 g AgJ.

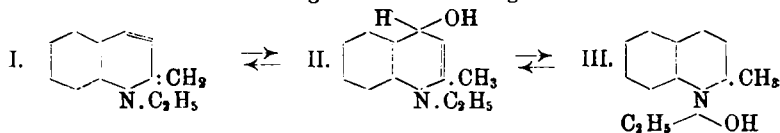
C₂₄H₂₅N₂J + H₂O. Ber. C 59.3, H 5.6, N 5.8, J 26.1.

Gef. > 59.2, > 5.9, > 5.5, > 26.1.

Bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum wird das Krystallwasser abgegeben.

0.1356 g Sbst. verloren 0.0368 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.0682 g AgJ.

¹⁾ Zur Farbstoffbildung ist also Wasser resp. Alkohol notwendig. Dies beweist, daß nicht die Chinaldin-isobase selbst, sondern eines ihrer Umlagerungs-event. Anlagerungsprodukte die Isocyaninbildung veranlaßt. Diese denken wir uns etwa im Sinne des folgenden unvollständigen Schemas:



in einem Gleichgewichtszustande. Hervorzuheben ist dabei, 1. daß die Ammoniumbase III als zusammengesetztes starkes Alkali aus Chinolinjodäthylat unter Ersatz des Jodions durch Hydroxyl die unbeständige Chinolinpseudobase abzuscheiden — und Chinaldinjodäthylat zurückzubilden — vermag (siehe dazu: A. Hantzsch und A. Horn, B. 35, 882 [1902]), die nunmehr mit dem quartären Chinaldinsalz kuppeln wird (Äthylrotbildung); 2. daß die Chinaldin-isobase Vongerichtens I dasselbe System einer konjugierten Doppelbindung besitzt wie die Aldehyd-aminbase und danach auch gleichartig reagieren wird (Chinaldinfarbstoffbildung).

$C_{21}H_{25}N_3J$. Ber. C 61.5, H 5.3, N 6.0, J 27.1.

Gef. » 60.7, » 5.7, » 5.8, » 27.5.

$C_{21}H_{25}N_3J + H_2O$. Ber. H_2O 3.7. Gef. H_2O 3.2.

N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat krystallisiert aus Äthylalkohol in gedrückten, scheinbar oktaedrischen Gebilden. System monoklinisch. Verbindung eines Prisma mit Doma und Pinakoid. Dichroitisch in rotvioletten Tönen. Der Schmelzpunkt des Farbstoffs liegt ziemlich scharf bei 183°.

In spektroskopischer Hinsicht zeigt dieses höhere Homologe keinen wesentlichen Unterschied von dem Äthylrot. Die symmetrischen Absorptionsstreifen liegen an derselben Stelle mit Maxima bei 518 $\mu\mu$ und 559 $\mu\mu$. Immerhin erscheint der Nebenstreifen weniger scharf abgegrenzt.

Gegenüber dem Äthylrot ist der Farbstoff namentlich in Wasser ca. 4-mal leichter löslich. Die Lösungen werden durch Zusatz von Säure unter Bildung der Neutralsalze entfärbt.

Der Farbstoff addiert — wie übrigens auch alle Homologen — zwei Atome Jod in alkoholischer Lösung. Dieses Anlagerungsprodukt krystallisiert aus Aceton in rotvioletten Nadeln, die bei ca. 160—162° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Alkohol. Mit alkoholischem Kali behandelt, geben sie das Cyanin unverändert zurück. Das Jodderivat besitzt denselben Farbcharakter wie das Ausgangsmaterial und muß als ein Perjodid angesehen werden. Es ist basisch und bildet mit Jodwasserstoffsäure ein Neutralsalz, das aus der heißen, alkoholischen Lösung in derben, rotbraunen Krystallen anschießt. Schmp. 196°.

0.1668 g Stbst.: 0.2065 g O_2 , 0.0478 g H_2O .

$C_{24}H_{26}N_3J_4$. Ber. C 33.9, H 3.1.

Gef. » 33.8, » 3.2.

Cyanin-Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat und 2-Phenylchinolin-jodmethylat.

N-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylat
(Formel I).

Das Jodmethylat des 2-Phenylchinolins wurde in der früher angegebenen Weise dargestellt. Eine alkoholische, konzentrierte Lösung dieses Salzes mit einem Molekül Kali erhitzt, gibt keinen Apocyanin-Farbstoff. Gibt man aber die Isobase von Vongerichten zu, so tritt auch ohne Kalizusatz sofort eine tief rotviolette Färbung auf, und nach kurzem Kochen und Abkühlen scheiden sich grüne Krystalle eines neuen Cyanins ab.

In guter Ausbeute erhält man dasselbe, wenn äquimolekulare Mengen Phenyl-chinolin-jodmethylat (17.4 g), Chinaldin-äthyljodid (15 g) und 10-prozentige alkoholische Kalilauge (28 ccm) ca. 20 Minuten in 200 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht werden. Beim Abkühlen erhält man 12.1 g schön krystallisierten Farbstoff und nach einmaligem Konzentrieren weitere 4.7 g, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht von beigemengtem Jodkalium getrennt werden können. Die Ausbeute, auf Chinaldin-jodäthylat berechnet, beträgt also ca. 65 % der Theorie.

0.1309 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 0.0664 g AgJ.

C₂₈H₂₅N₂J. Ber. C 65.1, H 4.9, N 24.6.
Gef. » 65.1, » 5.5, » 25.2.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Cyanin rein in mattgrünen, weichen Nadeln. Sie sind beinahe unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Benzol, Äther usw. Die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser ist 8-mal so groß wie die des Äthylrots, 4-mal so groß wie die des Methylhomologen.

Durch den Eintritt der Phenylgruppe erscheinen die Absorptionsstreifen etwas gegen die größeren Wellenlängen verschoben. Das Maximum des Hauptstreifens liegt bei ca. 565 $\mu\mu$ (1 : 250000), des Nebestreifens bei 525 $\mu\mu$ (1 : 50000).

Das gelbe neutrale Jodid des Farbstoffes schmilzt bei ca. 189°.

0.1884 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.2089 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 5.4 ccm N (23°, 715 mm). — 0.1882 g Sbst.: 0.1333 g AgJ.

C₂₈H₂₆N₂J₂ + H₂O. Ber. C 50.7, H 4.3, N 4.1, J 38.3.
Gef. » 50.2, 50.3, » 4.2, 4.2, » 4.1, » 38.3.

Die Farbstoff-Mutterlauge wurde in ähnlicher Weise wie die des Äthylrots verarbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation gehen zwar sehr geringe Mengen eines gelblichen Öles über, das aber nicht den scharfen Geruch hydrierter Chinolinbasen besitzt. Die größeren Mengen bei der Äthylrot-Darstellung scheinen von der Apocyanin-Bildung herzuführen. Kocht man schließlich den nicht flüchtigen Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mit heißem Wasser aus, so bleibt bei der Konzentration des Auszuges diesmal nicht Chinaldin-jodäthylat, sondern 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat zurück. Es ist dies weiter nicht verwunderlich, wenn man überlegt, daß ein Teil des Chinaldinsalzes auch mit sich selbst unter Bildung des oben beschriebenen Chinaldin-Farbstoffes reagieren wird.

Neue Synthese der Isocyanine.

Die Chinaldin-isobase von Vongerichten gibt Isocyanin-Reaktion bei Zugabe der alkoholischen Lösungen der Jodmethyl-

late von 6-Toluchinolin, 6-Acétamino-chinolin usw. Die Farbstoffbildung tritt nicht ein mit den Jodmethylaten des α -Naphthochinolins, ebensowenig mit 8-Toluchinolin und mit 4-Cyan-chinolin. Hier bilden sich zwar noch nach längerem Kochen in der alkoholischen Lösung undeutlich krystallinische, bronze-glänzende Blättchen in geringer Ausbeute. Sie zeigen aber keinen Cyanin-Charakter, und ihre Lösungen werden durch Säuren nicht entfärbt. Versuche, das nach Angabe von Koenigs und Meimberg¹⁾ dargestellte 4-Phenyl-chinaldin-jodmethylat für sich in bekannter Weise in ein Isocyanin überzuführen, verliefen ebenfalls in negativem Sinne. Diese Tatsache war auffallend merkwürdig und veranlaßte uns, die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Es ist bekannt, daß gewisse Substituenten — namentlich die Halogene — in 2- und 4-Stellung des Chinolin-Kernes große Reaktionsfähigkeit besitzen und sehr leicht unter Ersatz eliminiert werden.

4-Chlor-2-phenyl-chinolin addiert bei 140° Dimethylsulfat. Das Additionsprodukt ist in Wasser löslich und wird durch Ausschütteln mit Äther von unverändertem Chlorphenyl-chinolin getrennt. Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von überschüssigem Jodkalium ein orangegelbes Jodmethylat ab. Schmp. 163—164°.

4.1 g dieses Salzes wurden mit 3.3 g Chinaldin-jodäthylat in wenig Alkohol aufgelöst und ein Molekül Kali zugesetzt. Es tritt sofort Farbstoffbildung ein. Es wurde 10 Minuten gekocht. Nach längerem Stehen hatten sich 2.7 g Farbstoff abgeschieden, der nach einmaligem Umkrystallisieren in mattgrünen, weichen Nadeln erschien, bei 232—233° schmolz und auch sonst alle Eigenschaften des oben beschriebenen *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin-jodäthylates besaß. Die Analyse bestätigte überdies die gleiche Zusammensetzung.

In analoger Weise wurde auf umständliche Art aus der Cinchoninsäure über das Cinchoninsäureamid und 4-Amino-chinolin das 4-Chlorchinolin dargestellt, dieses durch Kochen mit Jodäthyl in das Jodäthylat übergeführt und mit Chinaldin-jodäthylat kondensiert. Es wurden die charakteristischen Krystalle des Äthylrots erhalten²⁾.

Abbau eines Isocyanins.

Vongerichten und Höfchen erhielten durch Oxydation von Äthylrot mit alkalischer Permanganatlösung als Hauptoxydations-

¹⁾ B. 28, 1039 [1895].

²⁾ Dagegen, gibt das α -Jodchinolin-jodäthylat Rosers (A. 282, 377) mit der Isobase kein Äthylrot und nur sehr langsam einen roten Farbstoff.

produkt *N*-Äthyl-2-chinolon und folgerten hieraus, daß der Farbstoff die Äthylendoppelbindung der Chinaldin-isobase enthalten müsse. Da aber auch die quartären Salze des Chinaldins bei der Oxydation die 2-ständige Methylgruppe abspalten und 2-Chinolone bilden¹⁾, so gibt eine solche Oxydation keinen unzweideutigen Aufschluß über die Konstitution.

Alle Cyanine schmelzen unter lebhafter Zersetzung. In der Annahme, daß derselben eine Abspaltung von Jodalkyl vorausgehen müsse, erhitzen wir verschiedentlich größere Mengen von Farbstoff vorsichtig bis zum Schmelzpunkt, ohne daß es uns gelungen wäre, aus der nach der lebhaften Zersetzung restierenden Masse reine Körper zu isolieren. Erst als wir die Schmelze im hohen Vakuum ausführten und das abgespaltene Jodalkyl in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage sofort zur Erstarrung brachten, erhielten wir befriedigende Resultate.

Schmilzt man in dieser Weise den Farbstoff aus Phenyl-chinolinjodmethylat und Chinaldin-äthyljodid zusammen, so gerät die Substanz in lebhaftes Sieden. In die Vorlage destilliert Jodäthyl, das durch seinen Siedepunkt, durch sein Dimethylanilin- und Chinolinsalz mit Sicherheit als solches erkannt werden konnte. Hat das Sieden aufgehört, so bleibt als Rückstand eine glasartige, braungelbe Masse. Diese ist beinahe vollständig in kochendem Ligroin löslich und scheidet sich beim Erkalten in braungelben Blättchen und Nadelchen ab. Zur Reinigung wurde der Körper nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 177°.

0.1534 g Sbst.: 0.4844 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 9.2 ccm N (20.5°, 715 mm).

C₂₆H₂₀N₂. Ber. C 86.6, H 5.6, N 7.9.
Gef. » 86.1, » 6.0, » 7.9.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung der Farbbase *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolylen-chinaldin. Sie besitzt den für die Isocyanine charakteristischen Absorptionsstreifen im Gelb bei 559 $\mu\mu$, bei einer Konzentration von 1:15000. Bei größerer Verdünnung verschwindet er. Der Nebenstreifen ist kaum wahrnehmbar. Setzt man aber der alkoholischen Lösung eine Spur Säure zu, so tritt sofort die rotviolette Färbung der Isocyanine und deren eigenes Spektrum mit den beiden symmetrischen Absorptionsstreifen auf. Durch weiteren Zusatz von Säure wird die Lösung entfärbt.

Die Base wurde in siedender alkoholischer Lösung so lange mit 1-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis sie fast farblos geworden

¹⁾ H. Decker und Remfry, B. 38, 2777 [1905].

war, wozu etwas mehr als ein Molekül benötigt wurde. Aus der vom Braunstein abgetrennten Lauge wurde zuerst der Alkohol verjagt, dann stark konzentriert. Hierbei schieden sich in geringen Mengen Öltropfen aus, die mit Äther aufgenommen wurden. Diese Lösung wurde mit Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand nach langem Stehen und Kratzen zu feinen Kryställchen. Sie besaßen die Eigenschaften eines Chinolons, waren unlöslich in verdünnten Säuren usw., gaben aber keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Es ist wahrscheinlich, daß das von Knorr und Fertig¹⁾ beschriebene *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon vorliegt²⁾.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Ausäthern mit Essigsäure schwach angesäuert. Der flockige Niederschlag enthält mindestens zwei Säuren. Die erste, durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, zersetzt sich gegen 156° und gibt die für Chinaldinsäure charakteristische rote Reaktion mit Eisenvitriol. Die zweite Säure schmilzt bei ca. 198°, ist aber nicht 2-Phenyl-cinchoninsäure.

Genf, Org.-chem. Laboratorium der Universität.

181. J. Bredt: Über *cis-trans*-Camphersäurediamid, Chlorcamphernitrilsäure und Camphersäuredinitril.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]
(Eingegangen am 25. März 1912.)

I. Über die Einwirkung von Ammoniak auf die stereoisomeren Camphersäurechloride. Bildung von Camphersek.-tert.-nitrilsäure und *cis-trans*-Camphersäurediamid.

(Mitbearbeitet von S. Linck und M. de Souza.)

Die Handbücher der Chemie besagen, daß Moitessier³⁾ Camphersäurediamid bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Camphersäurechlorid als zähe Masse in unreiner Form erhalten habe und

¹⁾ B. 30, 939 [1897].

²⁾ Oxydiert man das Jodäthylat des Farbstoffes in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, so erhält man stets das von A. Kaufmann und J. M. Plá y Janini beschriebene Oxydationsprodukt des Phenylchinolin-jodmethylats, C₁₆H₁₅N₂O₂, das bei 123° schmilzt (B. 44, 2676 [1911]).

³⁾ A. 120, 253 [1861]. Ballo, A. 179, 329 [1879] gibt dagegen an, daß aus Camphersäurechlorid bei Einwirkung von Ammoniak kein Camphersäurediamid entstehe.