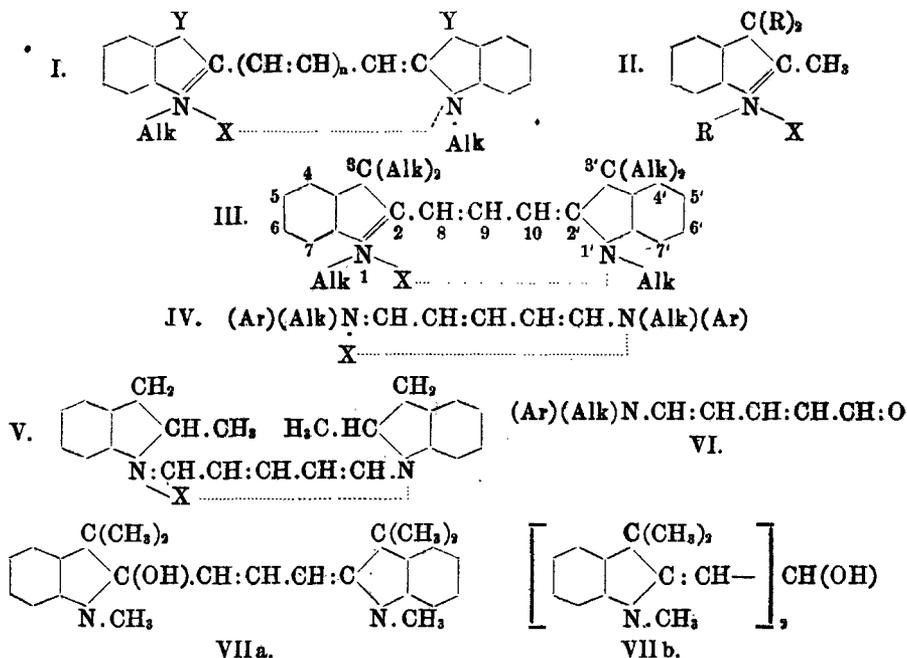


128. W. König: Über Indolenino-cyanine (Indocyanine).

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 1. März 1924.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich mich eingehend mit der Konstitution der Chinocyanine und dem Mechanismus ihrer Bildung unter spezieller Bezugnahme auf die »Pinacyanole« befaßt, insbesondere auch die Systematik und Nomenklatur aller hierher gehörigen Farbstoffe erörtert und dabei schon auseinandergesetzt, daß die Pinacyanole nur einen wichtigen Sonderfall von Verbindungen der allgemeinen Formel I darstellten, insofern als die darin enthaltene zweiwertige Gruppe Y, außer der für die genannten Chinocyanine charakteristischen *cyclo*-Vinylen-Gruppe, auch beispielsweise eine *cyclo*-Thio- oder eine *cyclo*-Dialkylmethylen-Gruppe bedeuten könne, während für *n* nicht nur der Wert 1, sondern in anderen Fällen auch die Werte 0, 2, 3 usw. zu substituieren seien. Ergänzend darf hierzu bemerkt werden, daß an die Stelle von Y selbstverständlich auch eine *cyclo*-Oxo-, eine *cyclo*-Seleno-, eine *cyclo*-Imino- oder etwa auch eine Azomethin-Gruppe ($\text{C}(\text{R})\text{:N}$) bzw. eine Carbonylgruppe oder die Vergesellschaftung einer solchen mit einer Iminogruppe ($\text{C}(\text{:O})\text{.N}(\text{R})$) usw. treten kann.

Eine größere Anzahl der auf diese Weise theoretisch ableitbaren Farbstoff-Typen sind inzwischen synthetisiert worden. Von ihnen soll in der vorliegenden Mitteilung nur die Gruppe der aus 2-Methyl-indoleniniumsalzen (II) hervorgehenden *cyclo*-Dialkylmethylen-Verbindungen, mit nur einer *strepto*-Vinylen-Gruppe, denen die Formel III



¹⁾ B. 55, 3293 [1922].

zukommt, an Hand einiger ausgezeichneten Vertreter näher besprochen werden.

Vorweg sei bemerkt, daß die Absicht, gerade diese Verbindungen III darzustellen, seinerzeit das eigentliche treibende Moment für die Aufsuchung der inzwischen von mir beschriebenen Orthoameisenester-Synthese²⁾ gewesen ist, und zwar aus zwei Gründen: Einmal war es theoretisch von hohem Interesse, festzustellen, wie die Eigenschaften der bekanntlich relativ tieffarbigem, recht alkali-echten, dafür aber um so säure-empfindlicheren Pinacyanole abgewandelt würden, wenn man die *cyclo*-Vinylengruppe in den Ausgangsmaterialien durch eine andere der oben erwähnten zweiwertigen Gruppen, insbesondere die neutrale, formal gesättigte Dialkylmethylengruppe ersetzte. Vor allem aber ist der nachstehend zu schildernde, vorwiegend praktische Grund maßgebend gewesen.

Vor etwa 20 Jahren habe ich gezeigt³⁾, daß man durch Anwendung der Scholl-v.-Braunschen Bromcyan-Reaktion auf das Pyridin, d. h. durch Loslösung der in der Base enthaltenen Kohlenstoff-Kette vom Stickstoff und ihre Verknüpfung mit den Resten primärer oder sekundärer Amine zu Substanzen der allgemeinen Formel IV, also zu reinen *strepto*-Pentamethin-Farbstoffen, den sogenannten »Pyridin-Farbstoffen«, kommen kann, Verbindungen, die gleichzeitig auch Th. Zincke⁴⁾ aus Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid gewonnen hatte. Während diese Produkte, soweit sie sich von primären Aminen ableiten, keine färbische Bedeutung erlangen konnten, weil sie bei Temperatursteigerung leicht in *N*-Aryl-pyridiniumsalze übergehen⁵⁾, fand ich, daß in der Gruppe der von sekundären Aminen abstammenden Farbstoffe wertvolle, sehr klare und farbstarke, zum Teil rhodamin-artige Töne liefernde Vertreter enthalten sind, die dargestellt werden können, wenn man anstelle von sekundären Aminen mit offener Seitenkette (wie z. B. *N*-Methyl-anilin oder *N*-Äthyl-*o*-toluidin) Cyclamine wie Tetrahydro-chinolin, Dihydro-indol, Phenmorpholin usw. verwendet⁶⁾. Dabei war also der sehr bemerkenswerte Effekt zu konstatieren, daß die Herbeiführung einer einfachen Ringbindung die Farbe u. U. enorm zu vertiefen vermag, was kürzlich J. v. Braun⁷⁾ an einigen weniger komplizierten Derivaten der Cyclamine bestätigen konnte.

Eine gewisse technische Bedeutung hat unter jenen Cyclamino-pentamethin-Farbstoffen u. a. das sogenannte Rosolrot B (By) der Formel V erlangt. Alle diese Farbstoffe haben indessen einen Fehler behalten: den ihrer Spaltbarkeit durch heiße Alkalien in Aldehyde der Formel VI, Substanzen, deren einfachste Vertreter von Zincke⁸⁾ zuerst beschrieben worden sind. Um nun diesen Mangel an Alkali-Echtheit zu beseitigen, habe ich mich bemüht, in den einfachsten in Frage kommenden Pyridin-Farbstoff, den aus *N*-Methyl-anilin gewinnbaren (IV, Ar = C₆H₅, Alk = CH₃), sozusagen eine Klammer in Form der Gruppe Y (vergl. I) einzuführen, welche das Auseinanderfallen der Kohlenstoff-Kette und der betreffenden Amin-

²⁾ B. 55, 3301 [1922]. ³⁾ J. pr. [2] 69, 105.

⁴⁾ A. 330, 361 [1903], 333, 296 [1904].

⁵⁾ vergl. hierzu u. a. die ausführliche Publikation meines Schülers W. A. Ismailski, Ж. 50, 190 [1918]; C. 1923, III 1357.

⁶⁾ J. pr. [2] 85, 353 [1912], sowie D. R. P. 218 904. ⁷⁾ B. 56, 2164 [1923].

⁸⁾ A. 333, 296 [1904]: Eine große Zahl neuer Vertreter sind inzwischen von mir und meinen Mitarbeitern nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden.

reste verhindern sollte. Zugleich war auf Grund der früheren Erfahrungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Ringbindung und positivem Farbeffekt zu mutmaßen, daß dadurch die Lichtabsorption jenes gelben *N*-Methyl-anilin-Farbstoffs, dessen Ton auf tannierter Baumwolle nach der Ostwald-Skala ungefähr bei Nr. 12 liegt, wesentlich nach längeren Wellen hin verschoben werden würde.

Als ich dann, fußend auf der von mir gemachten Beobachtung der erhöhten Kondensationsfähigkeit von α - bzw. γ -Methyl-cyclammoniumsalzen gegenüber Aldehyden⁹⁾, in der Umsetzung dieser Salze mit Orthoameisensäure-ester die angestrebte glatte Synthese der Verbindungen I ($n=1$) auffindig gemacht hatte¹⁰⁾, erwiesen sich insbesondere die bezüglich der *cyclo*-Dialkylmethyl-Gruppe als »Klammer Y« gehegten Erwartungen als völlig zutreffend. Aus den Salzen der »Emil-Fischerschen Base« (Formel II, $R = CH_3$) entstand nämlich in gut verlaufender Reaktion ein vortrefflich kristallisierender, prachtvoll roter, auf tierischen Fasern ungefähr den Farbton 31, auf Tannin-Grund den Ton 34 nach Ostwald zeigender¹¹⁾, in Klarheit und Schönheit der Woll- und Baumwoll-Färbungen, ja sogar in gewissem Grade in bezug auf die Fluorescenz der Seide- und Nitro-seide-Färbungen den (doch ganz anders konstituierten) Rhodaminen bzw. Irisaminen mindestens ebenbürtiger Farbstoff (III, $Alk = CH_3$). Besonders interessant aber ist der Umstand, daß der Zerfall dieser in ihrem Aufbau dem Rosolrot (V) ja sehr ähnlichen Substanz in alkalischer Lösung nicht nur nicht eintritt, sondern daß die Stärke der dabei entstehenden Farbbase zwar die der verwandten Chinocyanin-Farb-basen nicht erreicht, sich ihr aber doch einigermaßen nähert.

Die neue Farbbase geht nämlich nur bei sehr großem Überschuß von Hydroxyl-Ionen völlig in die fast farblose (schwach gelbliche) Pseudobase (VIIa bzw. VIIb) über, die sich ihrerseits, in Wasser suspendiert, in nicht unbeträchtlichem Maße wieder ins Gleichgewicht mit der echten, roten Oniumbase (III, $Alk = CH_3$, $X = OH$) setzt. Jedenfalls ist die Base sehr viel stärker als Ammoniumhydroxyd, da sie aus Chlorammonium Ammoniak zu verdrängen vermag, und umgekehrt die rote wäßrige Lösung der Farbstoffsalze durch konz. Ammoniak so gut wie gar nicht aufgeheilt wird. Erschien diese Eigenschaft der relativ großen Alkali-Echtheit, die übrigens noch durch systematische Leitfähigkeitsmessungen genauer zu studieren sein wird, angesichts der Verwandtschaft mit den Chinocyaninen nicht allzu überraschend, so war das Gegenteil der Fall bei der Säure-Echtheit des neuen Farbstoffs. Er erwies sich nämlich im Vergleich mit den so empfindlichen Pinacyanolen als nur wenig veränderlich durch Mineralsäuren. Konz. Schwefelsäure entfärbt ihn zwar, doch kommt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser die Farbe infolge Hydrolyse des sauren Sulfats wieder vollkommen zum Vorschein. Eine Unterbrechung der Konjunktion innerhalb der Kohlenstoff-Kette, wie sie für die Chinocyanine charakteristisch ist¹²⁾, tritt also mit wäßrigen Mineralsäuren nicht auf. In dieser Be-

⁹⁾ J. pr. [2] 86, 172 [1912], 102, 63 [1921].

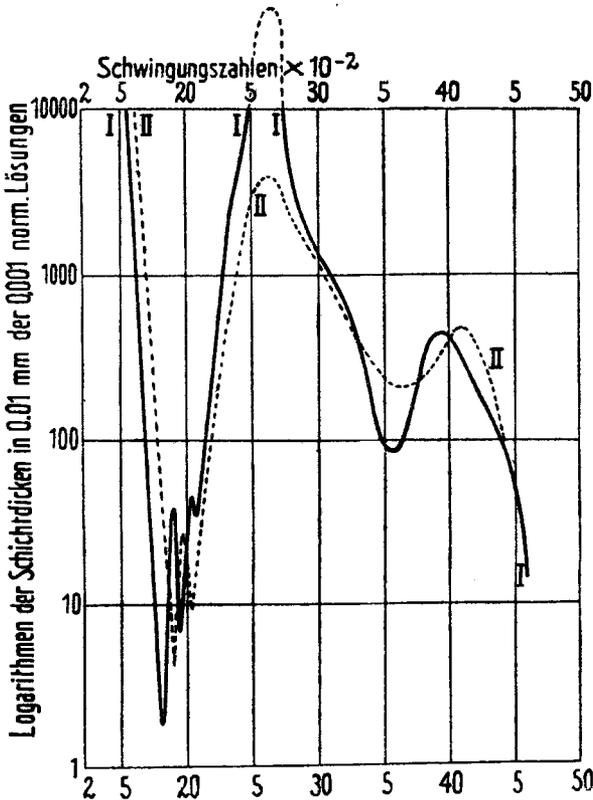
¹⁰⁾ Inzwischen sind noch verschiedene Verbesserungen dieser Synthese gefunden worden, über die gelegentlich anderweit berichtet werden wird.

¹¹⁾ Der Ton schwankt natürlich etwas mit dem Wechsel des Substrats und der Konzentration.

¹²⁾ J. pr. [2] 102, 72 [1921]; B. 55, 3300 [1922].

ziehung verleugnet der Farbstoff seine Cyanin-Natur; er läßt vielmehr die Verwandtschaft mit den säure-echten Pyridin-Farbstoffen hervortreten.

Aber auch noch in einem anderen Punkte schneiden die neuen Farbstoffe, die nach der früher¹³⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur als »Indolenino-cyanine«, abgekürzt: »Indocyanine« bezeichnet werden sollen, gegenüber den Chinocyaninen bei der färberischen Verwendung sehr gut ab. Während die letzteren bekanntlich nicht nur wegen ihrer Säure-Unechtheit, sondern vor allem auch wegen ihrer hohen Licht-Empfindlichkeit für die Färberei der Textilfasern praktisch nicht verwendbar sind, hält der oben beschriebene typische einfachste Vertreter der neuen Farbstoffe, der kurz »Indoleninrot« genannt sei, auch in dieser Beziehung den Vergleich mit den Rhodamin-Farbstoffen ohne weiteres aus, ja er übertrifft sie sogar in dem Punkte, daß die durch lange Belichtung entstehenden Spaltprodukte farblos sind. Er verschiebt also nahezu »im Tone«. Daß er im übrigen ein photographischer Sensibilisator ist, brauchte eigentlich nicht erst hervorgehoben zu werden.



Nr. I: Indoleninrot (Jodid) in CH_3OH . Nr. II: Rosolrot B (Bromid) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Bei diesen Eigenschaften ist natürlich das spektroskopische Bild des Farbstoffs von hohem Interesse. Sehr scharfe, fast linien-artige

¹³⁾ B. 55, 3306 [1922].

Absorptionsbanden, wie sie die Chinocyanine aufweisen, werden vielfach als ursächlich zusammenhängend mit der gesteigerten Lichtempfindlichkeit der betreffenden Substanz angesehen, was an sich ganz plausibel erscheint. Da ist es nun bemerkenswert, daß das »Indoleninrot« in alkohol. Lösung ein mindestens ebenso »selektives« Absorptionsspektrum besitzt als etwa das Pinacyanoljodid oder das Äthylrot¹⁴⁾, und doch beträchtlich lichtechter ist. Die außerordentlich große Persistenz seiner Hauptbande, die sich bei niedrigeren Schichtdicken in zwei scharfe Streifen auflöst, zeigt die in vorstehender Figur dargestellte Absorptionskurve, neben der zum Vergleich die Schluckkurve des verwandten, in bezug auf Lichtechtheit ähnlichen Rosolrots B zu sehen ist. Danach ist das Indoleninrot äußerst durchlässig für einen schmalen, an die Wellenlänge 385 μ beiderseits angrenzenden Spektralbezirk, so daß seine konz. alkohol. Lösung als Filter für den langwelligsten Teil des Ultravioletts dienen kann.

Die Lage der Absorptionsmaxima des Farbstoff-jodids ist aus der nachstehenden kleinen Zusammenstellung ersichtlich, in der auch die Werte für den analogen, aus *p*-Chlor-*N*, α , β , β -tetramethyl-indoleniniumjodid gewonnenen blauticheren Farbstoff sowie für das Rosolrot-Bromid enthalten sind.

Lage der Absorptionsbanden in Methylalkohol.

Bezeichnung des Farbstoffs	starkes	schwaches	schwächstes
	Band		
1.3.3.1'.3'.3'-Hexamethyl- <i>strepto-mono</i> -vinyl- 2.2'-indocyaninjodid (Indoleninrot (III)) . . .	$\mu\mu$ 546	$\mu\mu$ 512	$\mu\mu$ (488)
1.3.3.1'.3'.3'-Hexamethyl-5.5'-dichlor- <i>strepto</i> - <i>mono</i> -vinyl-2.2'-indocyaninjodid	551	517	(489)
Bromid des Rosolrots B (V, X = Br)	526	492	—

Bei allen drei Farbstoffen beträgt demnach die Differenz zwischen dem 1. und 2. Absorptionsmaximum 34 μ , ein Zeichen für ihre nahe Verwandtschaft. Die dritten, sehr schwachen Banden sind möglicherweise keine echten, sondern Kontrast-Banden, da G. Scheibe¹⁵⁾ dies für den dritten, seinerzeit von mir angegebenen Streifen des Pseudoisocyaninjodids und damit indirekt auch für die schwächste Bande des Pinacyanol-jodids spektrophotometrisch nachgewiesen hat. Immerhin sind diese Banden, weil sie von den verschiedensten Beobachtern bei scharfem Hinschauen stets an der gleichen Stelle entdeckt werden, als charakteristische Kennzeichen der betreffenden Farbstoffe zu betrachten. Die beabsichtigte Ermittlung der Extinktionskurven für das Indoleninrot und seine Verwandten wird Klarheit über jenen Punkt schaffen.

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Indocyanine sich auch (wenn schon in sehr viel geringerer Menge) bei der dem alten Darstellungsverfahren der Pinacyanole nachgebildeten Kondensation des Formaldehyds mit den *N*, β , β -Trialkyl- α -methyl-*indolin*¹⁶⁾ unter nachfolgender Oxydation bilden, wie sich aus dem spektroskopischen Befund der Reaktionsprodukte ergibt. Für die Darstellung kommt jedoch diese Umsetzung in alkalischem Medium kaum in Betracht. Sie ist aber deswegen interessant, weil sie die Erklärung für die von verschiedenen Forschern bereits beobachtete, allmählich sich von selbst einstellende Rottfärbung gibt, die das *N*, β , β -Trimethyl- α -methyl-*indolin*,

¹⁴⁾ vergl. B. 55, 3299 [1922]; J. pr. [2] 102, 68 [1921]. ¹⁵⁾ B. 56, 137 [1923].

¹⁶⁾ Näheres über diese Kondensation, sowie über andere neue Umsetzungsprodukte der Fischerschen Base wird später mitgeteilt werden.

ebenso wie manche seiner Salze, beim Stehen unter Luft-Zutritt erleidet. Besonders rasch und intensiv rötet sich die Base, wenn ihre Lösung in gewöhnlichem, bekanntlich peroxyd-haltigen Äther unter gleichzeitiger Belichtung abgedunstet wird. Der hierbei gebildete Farbstoff, der wegen zu geringer Menge bisher noch von niemandem isoliert, geschweige denn identifiziert werden konnte, stellt offenbar weiter nichts dar, als die Oniumbase oder ein Carbonat des Indolinrots; denn dessen charakteristische Absorptionsmaxima lassen sich deutlich in der alkoholischen, mit etwas Halogenwasserstoff versetzten Lösung einer solchen rotgewordenen »Fischerschen Base« nachweisen. Der Vorgang dieser Farbstoffbildung ist sicherlich analog zu deuten, wie die Entstehung geringer Pinacyanolmengen bei der alkalischen Oxydation von Chinaldiniumsalzen¹⁷⁾, d. h. es ist auch hier die oxydative Abspaltung von Formaldehyd anzunehmen, der sich alsbald mit der Methylenbase über eine autoxydable Leukoverbindung hinweg zum Indoleninrot umsetzt.

Weitere Mitteilungen über Indolenino-cyanine, in denen u. a. die Frage erörtert werden soll, ob nicht vielleicht die von mir beobachtete erschwerte Bildung solcher Farbstoffe aus β, β -diäthylierten α -Methyl-indoleniniumsalzen auf eine vorherige Umlagerung dieser Salze zurückgeführt werden muß¹⁸⁾, beabsichtige ich später folgen zu lassen. In den nächsten Abhandlungen sollen vorerst die Thiazolo- (kurz: Thio-) und die Oxazolo- (kurz: Oxo-) cyanine, sowie die von Lepidinium- und substituierten Chinaldiniumsalzen derivierenden Chino-cyanine, deren Untersuchung einen gewissen Abschluß erreicht hat, besprochen werden.

Wärmster Dank gebührt der Direktion der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. für die Unterstützung mit wertvollem Material, der »Gesellschaft von Förderern und Freunden der Technischen Hochschule Dresden« für die Stiftung eines Zeißschen Gitter-Spektrographen, der bei den optischen Untersuchungen Verwendung gefunden hat.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von E. Wagner¹⁹⁾.)

1.2.3.3-Tetramethyl-5-chlor-indoleniniumjodid.

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach der für die bisher bekannten analogen Substanzen üblichen Methode: 4 g *p*-Chlor- α -methyl-indol, durch Chlorzink-Schmelze des Aceton-*p*-chlorphenyl-hydrazons gewonnen, wurden ca. 20 Stdn. mit 10 ccm Methylalkohol und 12 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt. Der blättrig erstarrte Rohrinhalt lieferte nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Äthylalkohol 3.5 g Indoleniniumsalz. Es stellt schwach gelbe, mit der Zeit rosa werdende Nadelchen vom Schmp. 198° dar.

0.0904 g Sbst.: 0.1007 g AgCl + AgJ.

$C_{12}H_{15}NClJ$. Ber. Cl 10.44, J 37.91. Gef. Cl 10.43, J 37.43.

1.3.3.1'.3'.3'-Hexamethyl-strepto-mono-vinylene-2.2'-indocyaninjodid (III: Alk = CH_3 , X = J).

Die Darstellung des Indoleninrots läßt sich ganz ähnlich wie die früher beschriebene²⁰⁾ des Pinacyanols durchführen, wobei der Farbstoff direkt auskrystallisiert. Bessere Ausbeuten (ca. 65%) erhält man nach folgendem Verfahren:

¹⁷⁾ B. 55, 3305 [1922].

¹⁸⁾ Wenn dies der Fall ist, dann ergäbe sich die Notwendigkeit, die Formulierung der von mir B. 57, 146 [1924] beschriebenen Azofarbstoffe aus *N*-Alkyl- β, β -diäthyl- α -methyl-indolenin abzuändern. ¹⁹⁾ Dissertat., Dresden 1924. ²⁰⁾ B. 55, 3311 [1922].

4g 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid werden mit 40g Essigsäure-anhydrid und 18g Orthoameisensäure-äthylester am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch nimmt bald eine intensive, klare Rotfärbung an, und die Kondensation ist nach ca. $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden beendet. Man destilliert etwa die Hälfte des angewandten Essigsäure-anhydrids samt dem gebildeten Jodäthyl und Äthylacetat (am besten bei vermindertem Druck) ab und gibt den noch warmen Rückstand in $\frac{3}{4}$ l kochendes Wasser. Die klare, rote, essigsäure Lösung des Farbstoffs wird auf etwa 150 ccm eingedampft und langsam erkalten gelassen. Das Farbstoffjodid kristallisiert dabei in großen, stahlblau schimmernden Nadeln aus, die bereits analysenrein sind. Aus dem Filtrat lassen sich durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Jodnatrium weitere Mengen gewinnen.

Das bei ca. 229° (unt. Zers.) schmelzende Farbsalz ist mit roter Farbe und schwach grünelber Fluorescenz leicht löslich in heißem Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol. Aus letzterem kristallisiert es beim langsamen Eindunsten in prachtvoll goldglänzenden Nadeln. Auch Aceton und Chloroform lösen es ziemlich leicht und zwar mit viel bläulichigerer Farbe als Wasser. Der Farbstoff besitzt, wie auch die anderen noch zu beschreibenden Salze, einen intensiv bitteren Geschmack.

Mit starken Alkalien entsteht eine Pseudobase (s. w. u.); Cyankalium gibt analog ein noch nicht weiter untersuchtes farbloses Pseudocyanid. Gegen Reduktionsmittel ist der Farbstoff sehr resistent; erst bei langem Kochen mit Zinn und Salzsäure tritt Entfärbung ein. Wasserstoffsuperoxyd wirkt ebenfalls nur langsam zerstörend. Die guten färberischen Eigenschaften, insbesondere auch die auf Seide usw. viel kräftiger als in Lösung auftretende gelbe Fluorescenz des Indoleninrots sind bereits hervorgehoben worden.

0.0952 g Sbst.: 0.0460 g AgJ. — $C_{25}H_{29}N_3J$. Ber. J 26.24. Gef. J 26.12.

Eine Reihe anderer Salze läßt sich leicht darstellen, indem man entweder die Farbbase mit den betreffenden Säuren neutralisiert oder, was einfacher ist, die doppelte Umsetzung des Jodids mit den entsprechenden Alkalisalzen durchführt, da deren Löslichkeitsverhältnisse denen der Farbsalze parallel laufen. In der Reihe der Halogenide ist demnach das Jodid das leichtest-, das Chlorid das schwerstlösliche Farbsalz. Man braucht also der möglichst konzentrierten heißen Jodidlösung nur eine konz. Lösung von NaBr, NaCl oder $NaClO_4$ zuzusetzen, um beim Auskristallisieren sofort die gewünschten Salze zu erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren ganz rein sind.

Das so erhaltene Bromid bildet prächtige, stahlblau schimmernde, in der Durchsicht tiefrote Nadeln, die bei 250° (unt. Zers.) schmelzen. Dasselbe Salz entsteht natürlich auch unmittelbar bei der auf 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumbromid²¹⁾ angewandten Orthoameisenester-Synthese.

0.0708 g Sbst.: 0.0305 g AgBr. — $C_{25}H_{29}N_3Br$. Ber. Br 18.12. Gef. Br 18.33.

Das Chlorid, bläuschimmernde, tiefrote Nadeln, die sich wie das Bromid bei etwa 250° zersetzen, stellt man am besten direkt aus der bei der Darstellung des Jodids erhaltenen, auf etwa 200 ccm eingedampften Farbstoff-Lösung durch Aussalzen mit Kochsalz-Lösung dar.

0.1176 g Sbst.: 0.0419 g AgCl. — $C_{25}H_{29}N_3Cl$. Ber. Cl 8.93. Gef. Cl 8.81.

Das Perchlorat, bestehend aus kleinen, graublau schimmernden, prismatischen Krystallen, ist das schwerstlösliche der beschriebenen Salze, Schmp. 245° (unt. Zers.).

0.1347 g Sbst.: 0.0426 g AgCl. — $C_{25}H_{29}O_4N_3Cl$. Ber. Cl 7.68. Gef. Cl 7.82.

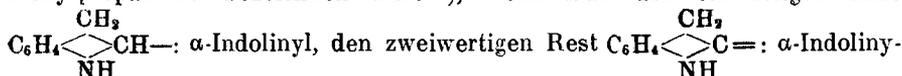
Das Pikrat, erhalten durch Zugabe von konz. kalt gesättigter Pikrinsäure-Lösung zur Lösung des Jodids, bildet gelbrote, glänzende, in Wasser schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 205°.

0.0970 g Sbst.: 9.93 ccm N (18°, 758 mm). — $C_{31}H_{31}O_7N_5$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.74.

²¹⁾ B. 57, 146 [1924].

2-(bzw. 9-) Carbinolbase des Indoleninrots (VIIa bzw. VIIb).

Diese Verbindung, die auch gemäß VIIa als 1-[N, β, β-Trimethyl-α-oxy-α-indolinyll]-3-[N'β', β'-trimethyl-α'-indolinylliden]-propen (-1) oder gemäß VIIb als 1.3-Bis-[N, β, β-trimethyl-α-indolinylliden]-2-oxy-propan zu bezeichnen wäre²²⁾, wenn man den einwertigen Rest



nennt, entsteht, wie bereits erwähnt, bei Zugabe von hochkonzentrierter Natronlauge zur wäßrigen Lösung eines Farbsalzes in Gestalt schwach gelblich gefärbter Flocken. Die Substanz, die sehr leicht in organischen Solvenzien löslich ist, läßt sich daraus nicht krystallisiert erhalten, offenbar, weil sie stets in gewissem Grade in die rot gefärbte Oniumbase übergeht. Denn selbst wenn man die Pseudobase in einem geeigneten Apparat unter Ausschluß der Luft-Kohlensäure abfiltriert, färbt sie sich doch intensiv rot, und auch eine wäßrige Suspension, mehr noch eine wäßrig-alkoholische Lösung, nimmt den gleichen Farbton an. Trägt man die Base in eine Lösung von Chlorammonium ein, so entsteht die tiefrote Färbung einer Farbstoffchlorid-Lösung, während sich freies Ammoniak durch den Geruch kundgibt.

Zur Analyse wurde die flockige, gelbliche Pseudobase unter Vermeidung von Säure-Zutritt mit schwach alkalischem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltene rote Substanz hellte sich beim Erhitzen auf und schmolz bei ca. 96° (unter beginnender Zersetzung).

0.1087 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 765 mm). — C₂₅H₃₀ON₂. Ber. N 7.5. Gef. N 7.53.

1.3.3.1'.3'.3'-Hexamethyl-5.5'-dichlor-strepto-mono-vinylen-2.2'-indocyaninjodid (analog III).

Die Synthese dieses Farbstoffs, der schöne blauschimmernde, beim Erwärmen metallisch grün werdende Nadeln vom Schmp. 265° darstellt, geschieht ganz konform der des Indoleninrots unter Verwendung des oben beschriebenen 1.2.3.3-Tetramethyl-5-chlor-indoleniniumjodids. Der Farbstoff ist etwas schwerer löslich als das nicht-chlorierte Jodid. Seine Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist wesentlich blaustichiger; sie zeigt den Ton 36 der Ostwald-Skala.

0.1498 g Sbst.: 0.1393 g 2 Ag Cl + Ag J.

C₂₅H₂₇N₂Cl₂J. Ber. Cl 12.82, J 22.95. Gef. Cl 12.63, J 22.64.

2-(bzw. 9-) Carbinolbase des 5.5'-Dichlor-indoleninrots (analog VIIa bzw. VIIb).

Die mit starken Alkalien aus der wäßrigen Lösung des Jodids ausfällbare Base bildet gelbliche, schnell rot werdende amorphe Flocken, die nach dem sorgfältigen Trocknen bei etwa 130° (unt. Zers.) unscharf schmelzen und sich im übrigen ganz ähnlich wie die nicht kernchlorierte Base verhalten.

Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung.

0.0867 g Sbst.: 0.0550 g Ag Cl (nach Carius).

C₂₅H₂₈ON₂Cl₂. Ber. Cl 16.00. Gef. Cl 15.69.

²²⁾ Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln, von denen VIIa die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.