

Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 107° schmolzen. Die Ausbeute an reinem Produkt ist wegen des geringen Löslichkeits-Unterschiedes von Monacetal und Diacetal eine schlechte.

$C_9H_{18}O_4$. Ber. C 56.80, H 9.54. Gef. C 57.05, H 9.20.

Zwecks Darstellung der Diacetale sammelt man die Auszüge der kalten Extraktion, die Mutterlaugen der Monacetal-Bereitung, sowie den unveränderten Pentaerythrit und verarbeitet alles durch vollständige Acetalisierung zu den betreffenden Diacetalen.

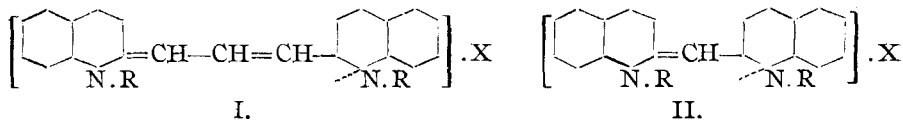
Graz, Chem. Institut d. Universität.

6. Karl Fuchs und Egon Graaug: Über neue heterocyclische Farbstoffe.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 5. November 1927.)

Einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der photographischen Sensibilisatoren brachten jene Farbstoffe, die im Gegensatz zu den früher bekannten Cyaninen und Isocyaninen unter Zusatz von Formaldehyd aus Gemischen von Chinolinium- und Chinaldiniumsalzen in alkalischer Lösung entstehen¹⁾. Die Konstitution dieser Farbstoffe war lange Zeit nicht aufgeklärt. Erst in den grundlegenden Arbeiten von W. König²⁾ und W. Mills³⁾ wurde nachgewiesen, daß sich in jenen Verbindungen die Gruppe $-C=C-C=$ zwischen zwei Chinolinkernen befindet. Der einfachste dieser Farbstoffe ist das Pinacyanol (Höchst), welchem Konstitution I zukommt. Die erwähnte Gruppe befindet sich beim Pinacyanol zwischen den Stellungen 2 und 2' der beiden Chinolinkerne, weshalb man es als erstes Vinylen-Homologes des Pseudocyanins (II)⁴⁾ auffassen kann. Aber auch die Farbstoffe, welche diese



Gruppe zwischen den Stellungen 2 und 4' oder 4 und 4' der Chinolinkerne tragen, zeichnen sich durch starkes Sensibilisierungsvermögen photographischer Silberhaloid-Emulsionen aus. Diese Eigenschaft bleibt selbst dann erhalten, wenn sich in diesen Verbindungen statt der Chinolinkerne andere, z. B. Benzthiazol⁵⁾ oder Dimethyl-indolenin⁶⁾, befinden.

Ersetzt man in solchen Polymethin-Farbstoffen eine Methingruppe $-CH=$ durch ein anderes Radikal, z. B. $-N=$, so zeigt sich, daß die Eigenschaft des Sensibilisierens nicht erhalten bleibt. So ist z. B. der Farb-

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 172 118.

²⁾ W. König, B. **55**, 3293 [1922]; Journ. prakt. Chem. **112**, 1 [1926].

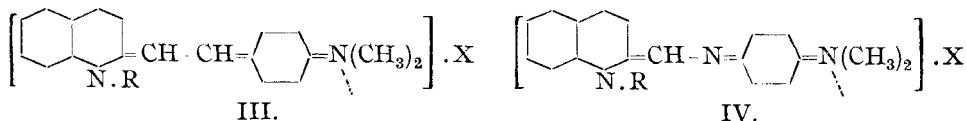
³⁾ W. Mills und Hamer, Journ. chem. Soc. London **117**, 1550 [1920].

⁴⁾ O. Fischer und G. Scheibe, Journ. prakt. Chem. [2] **100**, 89 [1920].

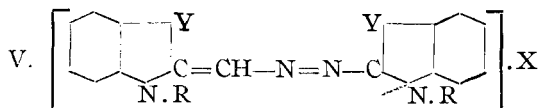
⁵⁾ W. Mills, Journ. chem. Soc. London **121**, 462 [1922].

⁶⁾ W. König, B. **57**, 688 [1924].

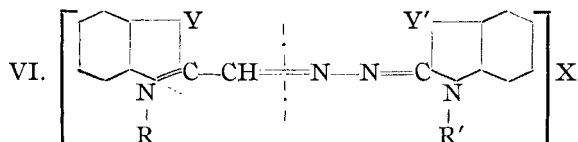
stoff III⁷⁾ ein Sensibilisator, während der Farbstoff IV⁸⁾ als kräftiger Desensibilisator wirkt.



Wir haben es unternommen, Verbindungen herzustellen, die im Gegensatz zum Pinacyanol, statt der dort befindlichen Vinylengruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ eine Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ besitzen. Ihre Konstitution wird durch das allgemeine Formelbild V veranschaulicht, in welchem, je



nachdem es sich um Benzthiazol-, Chinolin- (Pyridin-), Dimethyl-indolenin-Kerne usw. handelt, die Gruppen Y und Y' als zweiwertige Gruppen $-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ anzunehmen sind. Diese Verbindungen können in ihrer tautomeren Form (VI) als Kondensationsprodukte eines heterocyclischen Aldehyds mit dem Hydrazon eines heterocyclischen Ketons aufgefaßt werden. Dieser Auffassung nach können



sie auch dargestellt werden. Die Kondensation erfolgt glatt nach einigem Sieden der Lösung der sauren Komponenten. Es wurden vorläufig auf diese Weise Farbstoffe dargestellt (siehe Tabelle auf S. 64/65), die zwei Chinolinkerne (XI), einen Benzthiazol- und einen Chinolinkern (IX und XII), zwei Benzthiazolkerne (X), einen Pyridin- und einen Benzthiazolkern (VIII) enthalten, während die Bearbeitung der entsprechenden Dimethyl-indolenin-Farbstoffe noch nicht abgeschlossen ist.

Als ersten Farbstoff stellten wir das Kondensationsprodukt aus dem *N*-Äthyl-2-benzthiazolon-hydrazon und dem *N*-Methyl-chinolinium-2-aldehyd-perchlorat dar. Das Hydrazon wurde analog der Besthornschen Vorschrift⁹⁾ für das entsprechende Methylderivat gewonnen. Zur Herstellung des Aldehyds wurde wie in allen weiteren Fällen die Methode der Spaltung des Kondensationsproduktes aus *N*-Alkyl-chinaldinium-Salzen und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin nach A. Kaufmann¹⁰⁾ angewandt. Der Aldehyd selbst wurde nicht isoliert, sondern seine saure wäßrige Lösung zur weiteren Reaktion verwendet.

Zur Darstellung des Farbstoffs, welcher die Gruppe $-\text{N}=\text{N}-\text{CH}-$ zwischen zwei Chinolinkernen trägt, mußte vorerst das bisher unbekannte

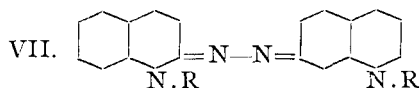
⁷⁾ Lumière, Franz. Pat. Nr. 508092; H. Barbier, Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 427—439 [1920].

⁸⁾ F. M. Hamer, Journ. chem. Soc. London **125**, 1352, 1357 [1924].

⁹⁾ E. Besthorn, B. **43**, 1519 [1910].

¹⁰⁾ A. Kaufmann und Valette, B. **45**, 1736 [1912].

N-Alkyl-2-chinolon-hydrazon hergestellt werden. Da bekanntlich weder das *N*-Methyl-2-chinolon noch das entsprechende Thio-chinolon mit Phenyl-hydrazin, Hydrazin oder Hydroxylamin reagieren, also auf diesem Wege das Hydrazon nicht dargestellt werden kann, wollten wir anfangs durch Methylierung von 2-Chinolin-hydrazin mit Jodmethyl zu dessen Jodhydrat gelangen. Da diese Reaktion nicht glatt verlief, versuchten wir, das 2-Jod-chinolin-Jodmethylat¹¹⁾ mit einem großen Überschuß von Hydrazin-Hydrat in das Hydrazon überzuführen. Man erhält hierbei, entsprechend der tautomerer Form des 2-Jod-chinolin-Jodmethylats als Di-jodid des *N*-Methyl-2-chinolons, in der Hauptmenge jedoch dessen symmetrisches Ketazin VII. Um die Ketazin-Bildung zu verhindern, ver-

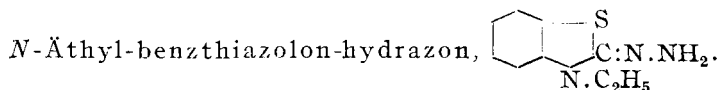


wendeten wir statt des freien Hydrazins den Hydrazin-carbonsäure-methylester, der nur eine reaktionsfähige Aminogruppe besitzt. Dieser, mit 2-Jod-chinolin-Jodmethylat in Reaktion gebracht, liefert den *N*-Methyl-2-chinolon-hydrazon-carbonsäure-methylester, dessen Lösung in konz. Salzsäure beim anhaltenden Kochen unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd zum *N*-Methyl-2-chinolon-hydrazon-Hydrochlorid verseift wird.

Sämtliche Farbstoffe, welche durch die verschiedensten Kombinationen der Komponenten erhalten werden können, zeigen untereinander ähnliche Eigenschaften. Ihre Farbe ändert sich je nach der Konstitution von gelb beim Pyridin-Benzthiazol-Farbstoff bis zum Tiefrot beim symmetrischen Chinolinfarbstoff. Die Perchlorate der Verbindungen sind schwer, die Halogenide viel leichter löslich. Im allgemeinen ist die Löslichkeit der Pyridin-Farbstoffe größer als jene der Chinolin- oder Benzthiazol-Farbstoffe.

In allen Fällen hat es sich gezeigt, daß die Farbstoffe ein starkes Desensibilisierungsvermögen für die photographische Platte aufweisen und sowohl als Vorbad als auch als Zusatz zum Entwickler wirksam sind.

Beschreibung der Versuche.



Wir hielten uns dabei an die Vorschrift von Besthorn⁹⁾ für das entsprechende Methylderivat. Nach dieser wird aus dem *asymm.* Äthyl-phenyl-thioharnstoff¹²⁾ durch Einwirkung von Brom auf dessen Lösung in Chloroform das *N*-Äthyl-imido-benzthiazolin erhalten. Letzteres liefert durch Nitrosierung in Eisessig-Lösung mit Natriumnitrit das *N*-Äthyl-nitrosoimido-benzthiazolin, welches sich durch Reduktion mittels Zinkstaubs in 50-proz. Essigsäure in das *N*-Äthyl-benzthiazolon-hydrazon überführen läßt. Da diese Äthyl-derivate, sowie diejenigen der Zwischenprodukte noch nicht beschrieben sind, so folgen an dieser Stelle die Beschreibung und Analysen derselben.

¹¹⁾ W. Roser, A. **282**, 377 [1894].

¹²⁾ W. Gebhard, B. **17**, 2094 [1884].

N-Äthyl-imido-benzthiazolin: Farblose Krystalle vom Schmp. 83—84°; löslich in Benzol, heißem Ligroin, Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

0.1512 g Subst.: 0.2007 g BaSO₄. — C₉H₁₀H₂S. Ber. S 18.00. Gef. S 18.23.

N-Äthyl-nitrosoimido-benzthiazolin: Orangerote Nadeln, Zers.-Pkt. 131—131.5°; leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther. Bei Zersetzung in siedender Xylol-Lösung entsteht das *N*-Äthyl-benzthiazolon als gelbliches Öl. Die Abspaltung des Nitroso-Stickstoffs erfolgte quantitativ und ergab:

0.2989 g Subst.: 36.68 ccm Nitroso-Stickstoff (23°, 732 mm).
C₉H₉ON₂S. Ber. N 13.52. Gef. N 13.63.

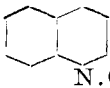
N-Äthyl-benzthiazolon: Sdp.₁₄ 170°.

0.0947 g Subst.: 6.47 ccm N (17°, 743.5 mm). — C₉H₉ONS. Ber. N 7.82. Gef. N 7.87.

N-Äthyl-benzthiazolon-hydrazon: Aus Petroläther (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert, erhält man es in farblosen Krystallen, die sich beim Stehen an der Luft verfärben. Schmp. 77.5—78.5°.

0.1384 g Subst.: 0.1665 g BaSO₄. — C₉H₁₁N₃S. Ber. S 16.60. Gef. S 16.52.

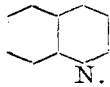
2-Jod-chinolin-Jodmethylat: Zur Roserschen Vorschrift¹¹⁾ sei bemerkt, daß es vorteilhaft ist, die Reaktions-Temperatur bei der Kondensation von 2-Chlor-chinolin und Jodmethyl nicht über 80° steigen zu lassen, um ein helles Endprodukt zu erhalten. Die Reaktion dauert dann ca. 30 Stdn. Führt man das Waschen des Rohproduktes, wie es Roser angibt, mit Äther aus, so färbt es sich mitunter durch Ausfallen von Polyjodid dunkel. Es ist günstig, zuerst mit gekühltem absol. Alkohol auszuwaschen und diesen hierauf mit Äther zu entfernen; man erhält dann ein rein gelbes Produkt.

N-Methyl-2-chinolon-hydrazon-carbonsäure-methylester, : N.NH.CO.OCH₃.

4 g fein pulverisiertes 2-Jod-chinolin-Jodmethylat werden mit 150 ccm absol. Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade bis zum schwachen Sieden erwärmt und 2.8 g Hydrazon-carbonsäure-methylester zugesetzt. Man hält das Reaktionsgemisch so lange im schwachen Sieden, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Hierauf wird mit 300 ccm Wasser verdünnt und durch Abdestillieren im Vakuum auf 1/3 des Volumens eingengt. Die noch warme Lösung wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der Geruch nach demselben deutlich wahrnehmbar ist. Dabei scheidet sich der Ester in schönen, gelben Nadeln ab. In Säuren mit farblosem Anion entfärbt er sich unter Salz-Bildung. Aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 167—168° unter Rotfärbung und Zersetzung. Löslich in Alkohol, Benzol, nicht löslich in Wasser.

20.565 mg Subst.: 46.785 mg CO₂, 10.170 mg H₂O. — 6.326 mg Subst.: 1.046 ccm N (27.5°, 748 mm).

C₁₂H₁₃O₂N₃. Ber. C 62.31, H 5.67, N 18.18. Gef. N 62.05, H 5.54, N 18.47.

N-Methyl-2-chinolon-hydrazon, : N.NH₂.

0.5 g *N*-Methyl-2-chinolon-hydrazon-carbonsäure-methylester, in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst, werden 8 Stdn. unter Rückfluß

gekocht. Nach einigen Tagen scheidet sich das salzsaure Salz des *N*-Methyl-chinolon-hydrazons in farblosen Krystallen ab. Ausbeute 0.25 g. Diese werden in Wasser gelöst, unter Stickstoff im Scheidetrichter mit absol. Äther überschichtet und mit 10-proz. NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Das Ausschütteln mit Äther wurde 4-mal vorgenommen und die Äther-Extrakte unter Stickstoff mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Eindunsten der ätherischen Lösung bleibt das *N*-Methyl-chinolon-hydrazon in Form heller, orange-gelb gefärbter Krystallbüschel zurück, die mit leicht siedendem Petroläther, in welchem es schwerer löslich ist, nachgewaschen werden können. Im Vakuum bei 80° getrocknet, Schmp. $126-127^\circ$ unt. Zers.; löslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Toluol, Äther.

Das farblose Jodhydrat, erhalten durch Fällen der konz. Lösung des Chlorhydrates mit Kaliumjodid, ist in kaltem Wasser schwer löslich und zersetzt sich im Vakuum bei $222-225^\circ$ unter Gasentwicklung und Rotfärbung.

4.723 mg Sbst.: 6.905 mg CO_2 , 1.828 mg H_2O . — 4.796 mg Sbst.: 7.045 mg CO_2 , 1.840 mg H_2O . — 6.151 mg Sbst.: 0.735 ccm N (21° , 754 mm).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{J}$. Ber. C 39.86, H 4.03, N 13.96. Gef. C 39.87, 40.04, H 4.33, 4.29, N 13.76.

Da das freie Hydrazon leicht zersetzlich ist, sind die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten in nachfolgenden Analysen verständlich:

5.103 mg Sbst.: 12.835 mg CO_2 , 2.847 mg H_2O . — 2.184 mg Sbst. (frisch dargestelltes Produkt): 0.474 ccm N (25° , 749 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 69.32, H 6.41, N 24.28. Gef. C 68.60, H 6.24, N 24.50.

Direkte Methylierung des 2-Chinoly1-hydrazins.

2-Chinoly1-hydrazin (1 Mol.) wurde in Benzol gelöst, mit etwas absol. Alkohol und der berechneten Menge (1 Mol.) Jodmethyl versetzt und unter Rückflußkühlung ca. 4 Stdn. gekocht. Das Resultat war kein befriedigendes, da die Trennung des Methylierungsproduktes von dem Jodhydrat des Chinoly1-hydrazins Schwierigkeiten bot. Die Reaktion wurde bisher nicht weiter verfolgt.

Nach der Vorschrift von Perkin und Robinson¹³⁾ wird bei der Darstellung des 2-Chinoly1-hydrazins die Bildung von Hydraso-chinolin durch Anwendung eines großen Überschusses an Hydrazin-Hydrat zurückgedrängt. Wir versuchten, die Bildung des Ketazins (VII) zunächst auf dieselbe Weise zu verhindern, wobei wir trotzdem reichliche Mengen von Ketazin erhielten. 1 g 2-Jod-chinolin-Jodmethylat werden mit 10 ccm Hydrazin-Hydrat $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht und hierauf der Überschuß des Hydrazins im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abfiltriert und aus Benzin (Sdp. $80-90^\circ$) umkrystallisiert. Ausbeute 0.36 g. Schmp. $257-258^\circ$. Rote Krystalle, leicht löslich in arom. Kohlenwasserstoffen, Chloroform, heißem Alkohol und (unter Entfärbung) in Säuren.

Das Perchlorat des Ketazins ist schwer löslich und krystallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in farblosen, gedrunenen Krystallen.

4.854 g Sbst.: 13.565 mg CO_2 , 2.475 mg H_2O . — 5.135 mg Sbst.: 14.367 mg CO_2 , 2.642 mg H_2O . — 7.310 mg Sbst.: 1.195 ccm N (16° , 713 mm).
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. C 76.39, H 5.77, N 17.84. Gef. C 76.22, 76.31, H 5.71, 5.76, N 18.14.

1 g 2-Jod-chinolin-Jodmethylat (fein pulverisiert) werden in eine Lösung von 0.5 g Hydrazin-Hydrat (Merck) in 10 ccm Alkohol eingetragen und einige Zeit unter Rückflußkühlung gekocht. Sich zusammenballendes Jod-chinolin-Jodmethylat wird mit dem Glasstab zerdrückt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol

¹³⁾ W. H. Perkin und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **103**, 1978 [1913].

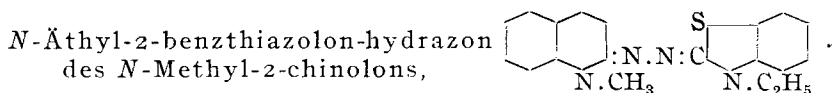
abgedunstet und mit etwas Ammoniak alkalisch gemacht. Das Ketazin scheidet sich als rotes Krystallpulver ab, es wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.26 g.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat läßt sich durch Ausschütteln mit Benzol noch etwas freies *N*-Methyl-2-chinolon-hydrazon gewinnen. Während es im vorigen Versuch fast ausschließlich zur Bildung von Ketazin kam, hat der Zusatz von Alkohol im Sinne der Hydrazon-Bildung gewirkt. Das Jodhydrat wurde analysiert.

4.674 mg Sbst.: 6.811 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

C₁₀H₁₂N₃J. Ber. C 39.86, H 4.03. Gef. C 39.74, H 4.48.

Das Ketazin entsteht ebenfalls durch Zusatz von 2-Jod-chinolin-Jodmethylat zur konz. alkohol. Lösung des *N*-Methyl-2-chinolon-hydrazons. Diese Bildungsweise ermöglicht die Darstellung unsymmetrischer Ketazine.



In die Lösung von 1 g *N*-Äthyl-benzthiazolon-hydrazon in 10 ccm absol. Alkohol werden 0.68 g fein gepulvertes Jod-chinolin-Jodmethylat eingetragen und das Reaktionsgemisch ca. 1 Stde. zum Sieden unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach ca. 6-stdg. Stehen in der Kälte wird das Reaktionsprodukt vom Alkohol abgesaugt und das Ketazin aus dem Niederschlag mit Benzol herausgelöst (Rückstand: *N*-Äthyl-benzthiazolon-hydrazon-Hydrojodid). Nach Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein orange gefärbtes Öl, welches auf Zusatz von Alkohol sofort krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in Form büschelförmig angeordneter, orange gefärbter Nadeln. Schmp. 137—138°; leicht löslich in aromat. Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol oder Benzin, unlöslich in Wasser.

Das farblose Perchlorat ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Es krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln.

4.410 mg Sbst.: 11.045 mg CO₂, 2.220 mg H₂O. — 4.090 mg Sbst.: 10.260 mg CO₂, 2.000 mg H₂O. — 5.368 mg Sbst.: 0.766 ccm N (20°, 755 mm).
C₁₉H₁₇N₄S. Ber. C 68.42, H 5.14, N 16.81. Gef. C 68.30, 68.42, H 5.63, 5.47, N 16.51.

An Stelle des 2-Jod-chinolin-Jodmethylates kann man auch das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des 2-Chlor-chinolins verwenden. Man erhält dasselbe bei der Einwirkung von 1 Mol. Dimethylsulfat auf 1 Mol. 2-Chlor-chinolin, gelöst in der 10-fachen Gewichtsmenge Toluol. Nach schwachem Erwärmen unter Ausschluß von Feuchtigkeit scheidet sich nach einigen Minuten am Boden des Gefäßes das Additionsprodukt ab. Das überstehende Toluol wird nach dem Erkalten abgeschüttelt und das abgeschiedene schwere Öl mit absol. Äther nachgewaschen. Wenn nicht schon früher, erstarrt das Methosulfat im Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Diese Verbindung, mit Hydrazin-Hydrat überschüttet, gibt sofort rotes Ketazin.

Läßt man auf das Methosulfat unter Kühlung mit Ammoniak gesättigten absol. Alkohol einwirken, so tritt unter heftiger Reaktion Bildung des 2-Aminoproduktes ein, welches aus seiner konz. wäßrigen Lösung auf Zusatz von Jodkalium als schwerlösliches 2-Amino-chinolin-Jodmethylat in Krystallen ausfällt und als solches identifiziert wurde. Schmp. 246—247°.

Darstellung der Aldehyd-Komponenten.

Die Salze der 2-Aldehyde der Cycloammoniumbasen wurden nach Kaufmann¹⁰⁾ dargestellt; nach dessen Vorschrift läßt man auf die Jodäthylate des Picolins und Chinaldins *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin

in Gegenwart von Piperidin als Katalysator in alkohol. Lösung einwirken. Man erhält hierbei Farbstoffe vom Charakter der Schiffschen Basen, die beim Kochen mit verd. Säure in Aldehyde und *asymm.* Dimethyl-*p*-phenylendiamin zerfallen. Da die Gegenwart von Jodwasserstoff leicht eine Zersetzung der so erhaltenen sauren Lösung bewirkt, schreibt Kaufmann bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin vor, die saure Lösung sofort mit dem Reagens zu versetzen. Deshalb verwendeten wir an Stelle der Jodide die Perchlorate als Ausgangsmaterial. In den Fällen, in denen leicht lösliche Endprodukte erhalten werden sollten, gingen wir zweckmäßig von Bromiden aus. Man erhält auf diese Weise schön krystallisierte Farbstoffperchlorate. Wir unterließen es, diese Körper zu analysieren, da ihre Jodäthylate bereits beschrieben sind¹⁰⁾.

Zu der siedenden alkohol. Lösung des *N*-Methyl-chinaldinium-perchlorates oder des Methyl-perchlorates des 2-Methyl-benzthiazols (1 Mol.) (erhalten aus den Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukten durch Fällen der wäßrigen Lösung mit NaClO_4 und Umkrystallisieren aus Alkohol) gibt man in geringem Überschuß (1.05 Mol.) Nitroso-dimethylanilin und einige Tropfen Piperidin hinzu und läßt nach 4-stdg. Sieden unter Rückfluß das Reaktionsgemisch abkühlen. Nach 24-stdg. Stehen kann man das Kondensationsprodukt in Form schöner Krystalle abfiltrieren. Diese lassen sich wohl aus viel heißem Alkohol oder Aceton umkrystallisieren, doch genügt es, die pulverisierten Krystalle zur Entfernung überschüssigen Nitroso-dimethylanilins mit Äther im Soxhlet-Apparat so lange zu extrahieren, bis der Äther farblos abläuft. Die so erhaltenen Produkte sind für die weitere Verarbeitung genügend rein; bei ihrer Spaltung durch Kochen mit verd. Säuren entsteht zwar nicht immer eine farblose Lösung, doch läßt sich durch Zusatz von Tierkohle die Hauptmenge dieser Verunreinigungen entfernen.

Analog wurden die Lösungen der Aldehyde, ausgehend vom *N*-Methyl-chinaldiniumbromid, *N*-Äthyl-chinaldiniumbromid und *N*-Methyl-picoliniumbromid dargestellt.

Farbstoffe.

I. Darstellung der Farbstoffe aus dem *N*-Äthyl-benzthiazolon-hydrason.

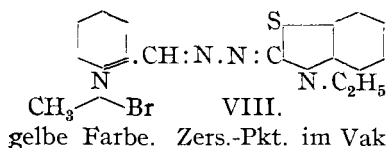
Zur Lösung des Hydrochlorides oder Perchlorates in heißem Wasser, die nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt werden kann, läßt man die noch heiße Lösung der äquivalenten Menge des entsprechenden *p*-Dimethylanils (Schiffsche Base) in verd. HClO_4 zufließen und erhält das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stde. in schwachem Sieden. Schon nach einigen Minuten beginnen sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit die Krystalle des gebildeten Farbstoffs abzuschneiden. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur ist die Abscheidung eine vollständige, und der Farbstoff kann abfiltriert werden. Es wird zuerst mit Wasser, dem einige Tropfen HClO_4 zugesetzt worden sind, nachgespült und dann mit reinem Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abzulaufen beginnt. Der Farbstoff wird dann aus Pyridin und hierauf aus viel heißem Wasser umkrystallisiert¹⁴⁾.

¹⁴⁾ Sollen Bromide dargestellt werden, so wird statt mit Perchlorsäure mit verd. Bromwasserstoffsäure angesäuert, die aber in größerem Überschuß angewendet werden muß, um Löslichkeitsvermindernd auf den ausfallenden Farbstoff zu wirken.

II. Darstellung von Farbstoffen aus *N*-Methyl-2-chinolon-hydrason-carbonsäure-methylester.

2.4 g Ester werden mit 10 ccm rauchender Salzsäure übergossen und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei wird der Ester verseift. Es bildet sich unter Abspaltung von CO_2 das *N*-Methyl-2-chinolon-hydrason-Hydrochlorid. Die so erhaltene salzsaure Lösung wird in molarem Verhältnis beispielsweise der Lösung des Kondensationsproduktes aus Chinaldinium-methylperchlorat und *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin in verd. HClO_4 zugesetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich die lebhaft schillernden Krystalle des Farbstoffs ab, der nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur abfiltriert werden kann. Nun wird mit HClO_4 -haltigem Wasser nachgespült und mit reinem Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft. Der Farbstoff wird aus Pyridin und dann aus Wasser umkrystallisiert und gibt in Wasser eine rote Lösung. Aus stark saurer Lösung fällt er in gelben Krystallen als mehrbasisches Salz (vermutlich zweibasisch) aus. Schon das Waschen mit Wasser genügt, um daraus wenigstens oberflächlich einbasisches Salz zu bilden.

Gruppe I.

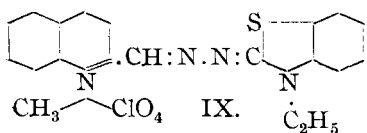


Krystallisiert in orangegelben Nadeln; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, schwerer löslich in Chloroform. Die Lösungen zeigen rein

gelbe Farbe. Zers.-Pkt. im Vakuum unscharf bei $234-237^\circ$.

5.114 mg Sbst.: 9.518 mg CO_2 , 2.181 mg H_2O .

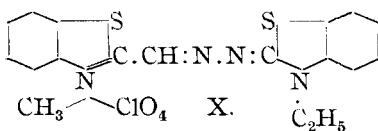
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{BrS}$. Ber. C 50.77, H 4.80. Gef. C 50.75, H 4.77.



Rote Nadeln, leicht löslich in Aceton und Pyridin, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Farbe der verd. Lösungen hellorangerot. Zers.-Pkt. im Vakuum unscharf bei $230-235^\circ$.

5.234 mg Sbst.: 10.236 mg CO_2 , 2.259 mg H_2O . — 5.749 mg Sbst.: 0.630 ccm N (19° , 746 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4\text{SCl}$. Ber. C 53.73, H 4.29, N 12.54. Gef. C 53.34, H 4.74, N 12.58.

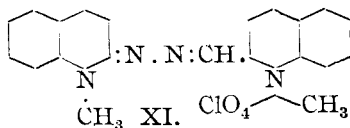


Orangerote Nadeln, leicht löslich in Aceton und Pyridin, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Farbe der verd. Lösungen orangegelb. Zers.-Pkt. im Vakuum $260-262^\circ$.

4.870 mg Sbst.: 8.564 mg CO_2 , 1.680 mg H_2O . — 4.251 mg Sbst.: 0.477 ccm N (21° , 748 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}$. Ber. C 47.71, H 3.79, N 12.38. Gef. C 47.95, H 3.86, N 12.82.

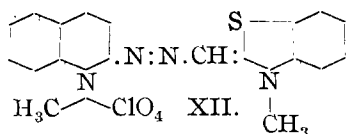
Gruppe II.



Tiefrote Nadeln, löslich in Aceton, Pyridin, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Farbe der verd. Lösungen hellrot. Zers.-Pkt. im Vakuum unscharf bei $210-212^\circ$.

4.99 mg Sbst.: 10.745 mg CO_2 , 2.018 mg H_2O . — 4.378 mg Sbst.: 0.497 ccm N (19° , 747 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 59.06, H 4.49, N 13.13. Gef. C 58.72, H 4.49, N 13.05.



Tiefrote Nadeln, löslich in Aceton, Pyridin, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Farbe der verd. Lösungen orangerot. Zers.-Pkt. im Vakuum unscharf bei 253–255°.

4.880 mg Sbst.: 9.448 mg CO₂, 1.870 mg H₂O. — 5.117 mg Sbst.: 9.960 mg CO₂, 1.900 mg H₂O. — 5.192 mg Sbst.: 0.581 ccm N (19°, 754 mm).
C₁₉H₁₇N₄O₄SCl. Ber. C 52.69, H 3.96, N 12.95. Gef. C 52.77, 53.09, H 4.16, 4.12, N 12.98.

7 Fritz Ephraim und Rudolf Bloch: Über Spektralverschiebung bei Verbindungs-Bildung (beobachtet an Praseodymverbindungen).

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Vor kurzem haben wir die Hypothese aufgestellt¹⁾, daß die charakteristischen, schmalen Absorptionslinien, die sich im Reflexionsspektrum von Verbindungen bunter seltener Erden finden, um so mehr zum ultravioletten Ende des Spektrums verschoben werden, je größer die bei der Verbindungs-Bildung stattfindende Kontraktion der Erdatome ist. Denn bei der Kontraktion rücken die Elektronen-Niveaus näher zusammen, die Elektronen-Sprünge werden kürzer, daher auch die Wellenlängen kleiner. In der folgenden Abhandlung können wir Belege dafür erbringen, daß diese Annahme mit den Beobachtungen im Einklang steht, und wir möchten einige Folgerungen über den Bau der Verbindungen an die Messung einer größeren Reihe von Spektren knüpfen. Als Beobachtungsmaterial wurden Praseodymsalze gewählt, weil deren Spektrum relativ einfach und übersichtlich ist.

Die Kontraktion bei der Bildung der Halogensalze ist durch Dichte-Bestimmungen besonders gut studiert. In einer Reihe von Abhandlungen hat der eine von uns zeigen können, daß die bei der Bildung von Halogensalzen erfolgende prozentuale Kontraktion vom Fluorid zum Jodid abnimmt, besonders wenn das reagierende Metall nur wenig Außen-Elektronen enthält, also 1–4 Stellen hinter einem Edelgase steht. Diese Tatsache läßt sich nach den Ausführungen von Fajans und anderen dahin deuten, daß die Kraftfeld-Wirkung der Halogene mit ihrer zunehmenden Größe abnimmt, so daß das Gegen-Ion weniger deformiert wird. Die für uns in Betracht kommende Deformation ist die Kontraktion, welchen Ausdruck wir daher im Folgenden beibehalten. Je intensiver das Anion sich der Valenz-Elektronen des Kations bemächtigt, um so ungeteilter wird dessen positiver Kern seine elektrostatische Anziehung den Elektronen der übrigen Schalen widmen können, und um so näher werden diese um den Kern zusammerrücken.

Die hierdurch hervorgerufenen Spektralverschiebungen lassen sich im Reflexionsspektrum des Praseodyms in überraschend guter Weise beobachten. Sie betragen beim Übergang von einem Halogenid zu dem anderen mehrere μ . Die Verschiebung der verschiedenen Linien erfolgt in analoger

¹⁾ B. 59, 2692 [1926].