

I.1'-Dimethyl-5.5'-dibrom-*strepto*-monovinylene-2.2'-thiocyaninjodid (Seidel).

Der auf die übliche Weise hergestellte, stahlblau glänzende Mikronadelchen bildende, sich bei 280° zersetzende, violette Farbstoff zeigt in alkoholischer Lösung folgende Maxima: Hauptstreifen 574, Nebenstreifen 540 $\mu\mu$.

0.1492 g Subst.: 0.1106 g BaSO₄. — C₁₉H₁₅N₂S₂Br₂J. Ber. S 10.29. Gef. S 10.18.

I.1'.7.7'-Tetramethyl-5.5'-dichlor-*strepto*-monovinylene-2.2'-thiocyaninjodid (Stühmer).

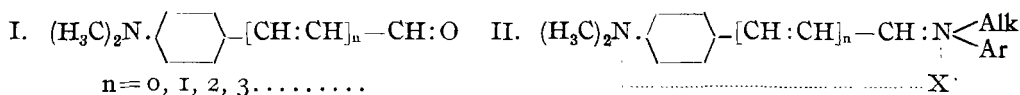
Analog den übrigen vorbeschriebenen Thiocyaninen aus 2.3.4-Trimethyl-6-chlor-benzthiazoliumjodid dargestellt, bildet dieser Farbstoff haarfeine, dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln, die bei 243° schmelzen. Seine äthylalkoholische Lösung zeigt zwei scharfe Banden bei 562 $\mu\mu$ und 529 $\mu\mu$. Der Farbton auf tannierter Faser ist ein reines, blautichiges Rot.

2.441 mg Subst.: 0.107 ccm N (19°, 755 mm). — C₂₁H₁₉N₂S₂Cl₂J. Ber. N 4.98. Gef. N 5.09.

321. W. König, W. Schramek und G. Rösch¹⁾: Über Vinylen-Homologe des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 17. August 1928.)

Um verschiedene „vinylen-homologe“ Reihen farbiger Substanzen aufbauen zu können, an denen der Einfluß studiert werden sollte, den die sukzessive Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette auf die Lichtabsorption ausübt, war es besonders wünschenswert, die Vinylen-Homologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds von der allgemeinen Formel I zu erhalten.



Das zweite Glied der Reihe, der *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (I, n = 1), ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Möhlau und Adam²⁾ haben ihn auf Grund von Privatangaben Noeltings, in dessen Institut der Aldehyd zuerst von Feder³⁾ dargestellt worden war, durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Paraldehyd in konz. Schwefelsäure als gelbe Blättchen vom Schmp. 133° gewonnen. Sie gaben an, daß sie ihn in noch besserer Ausbeute mit Hilfe von Acetaldehyd bekommen

¹⁾ vergl. die Dr.-Ing.-Dissertationen von W. Schramek: „Über den Einfluß streptostatisch eingefügter Vinylgruppen auf die Lichtabsorption einiger aromatischer Aldehyde und der von ihnen derivierenden Azomethinfarbstoffe“, Dresden 1920, und G. Rösch: „Neue Beiträge zur Kenntnis der Polymethin-Farbstoffe aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und seinen Vinylen-Homologen“, Dresden 1926.

²⁾ Ztschr. Farbenindustr. 5, 402 [1906].

³⁾ B. 37, 827 [1904].

hätten. Bei einer systematischen Nacharbeitung dieses Verfahrens haben wir indessen nie die hohe Ausbeute (ca. 70%) erreichen können wie die genannten Autoren, die wohl stets nur kleine Ansätze gemacht haben. Nach unseren Erfahrungen läßt sich der Amino-aldehyd viel besser in einer Ausbeute von ca. 40% an reiner Substanz mit Hilfe des Paraldehyds gewinnen, wobei es wesentlich ist, daß man eine bestimmte Reaktionsdauer nicht überschreitet. Denn wenn man dies tut, so entstehen — neben größeren Mengen von Acetaldehyd-Harzen — verschiedene höhere Vinylen-Homologe des gewünschten Aldehyds, die sich ja durch fortgesetzte Aldol-Kondensation unter nachfolgender Wasser-Abspaltung bilden können. Sie — bzw. unumgesetzter *p*-Dimethylamino-benzaldehyd — sind offenbar auch dem Feder-Möhlischen Aldehyd beigemischt gewesen, denn reiner *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd bildet orangegelbe Blättchen, die bei 141° schmelzen. Die Gegenwart höherer Aldehyde verrät sich gegebenenfalls leicht durch die Farbenreaktionen, die sie in alkoholischer Lösung mit sekundären aromatischen Aminen, z. B. *N*-Monomethyl-anilin, bei Gegenwart von Mineralsäuren, geben. Die dabei entstehenden, andernorts zu beschreibenden „Azomethin-Farbsalze“ (II) besitzen nämlich beim *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd rote, bei den höheren Vinylen-Homologen violette bis grünblaue Farbe.

Um diese höheren Aldehyde rein darzustellen, haben wir eine Serie von Versuchen durchgeführt, die später noch von Hrn. H. Arnold⁴⁾ erweitert worden ist. Hierbei konnte zunächst verhältnismäßig gut durch fraktionierte Alkali-Fällung einer durch längerdauernde Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Paraldehyd und konz. Schwefelsäure gewonnenen Reaktionslösung ein Aldehyd in maximal 6-proz. Ausbeute isoliert werden, der himbeerrote Nadeln vom Schmp. 184° bzw. kupferfarbene Blättchen vom Schmp. 176° bildet. Er erwies sich nicht, wie erwartet werden konnte, als das nächst höhere, sondern als das übernächste Vinylen-Homologe (I, $n = 3$). Bezeichnet man — ähnlich wie es der eine von uns⁵⁾ für die von ihm dargestellte Parallelreihe vinylen-homologer Furole vorgeschlagen hat — den *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd als „*strepto*-Monovinylen-*p*-dimethylamino-benzaldehyd“, so liegt in der neuen Substanz das entsprechende *strepto*-Trivinylen-Derivat vor, das nach der Genfer Nomenklatur natürlich als [*p*-Dimethylamino-phenyl]-(1)-heptatrien-(1.3.5)-al-(7) zu bezeichnen wäre.

Als dieses Trivinylen-Derivat in einem besonderen Falle durch Auflösen in ca. 60-proz. Schwefelsäure gereinigt werden sollte, hinterblieb in sehr geringer Menge ein schwerer lösliches, gelbes Sulfat als Filtrückstand, das sich mit Wasser infolge Hydrolyse braun färbte und dann aus Essigester umkrystallisiert werden konnte. Die erhaltenen braunen, kupferglänzenden Blättchen schmolzen bei 209°. Die Natur dieser Substanz, welche sich leider bei verschiedenen Versuchen, sie erneut zu gewinnen, noch nicht wieder fassen ließ, obwohl auch in diesen Fällen Farbenreaktionen gewisser Aldehyd-Fractionen auf ihre Anwesenheit hindeuteten, hat sich folgendermaßen aufklären lassen: Während die Lösung des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds in konz. Schwefelsäure nahezu farblos ist, und sich sein Mono- und Trivinyl-

⁴⁾ Diplomarbeit, Dresden 1927.

⁵⁾ W. König: „Über vinylen-homologe Furole“, B. 58, 2559 [1925].

Homologes mit citronengelber bzw. orangeroter Farbe in der Säure lösen, gibt der neue Aldehyd eine rein carminrote Onium-Halochromie. Schon dieser Sprung in der Farbe ließ vermuten, daß wiederum nicht ein geradzahliges Vinylen-Homologes (das *strepto*-Tetravinylen-Derivat), sondern der nächsthöhere Pentavinylen-Aldehyd (I, $n = 5$) vorläge. Daß dem wirklich so ist, ergab sich — abgesehen von den Analysen-Resultaten — zweifelsfrei aus der spektroskopischen Untersuchung der vier vorerwähnten vinylen-homologen Substanzen. Ihre Lichtabsorptions-Kurven sind in Fig. 1 nebeneinander dargestellt (Kurven I, II, IV, V). Sie lassen zunächst die Ähnlichkeit dieser eine Familie bildenden, verschieden langkettigen Aldehyde deutlich erkennen. Die Verschiebung der aus den Kurven ablesbaren Absorptionsmaxima mit der Anzahl der Vinylengruppen zeigt folgende kleine Tabelle.

Anzahl der Vinylengruppen in den Aldehyden der Formel I	Absorptions-Maxima in äthylalkoholischer Lösung	Differenz
0	340 $\mu\mu$	
1	390 $\mu\mu$	50 $\mu\mu$
3	440 $\mu\mu$	50 $\mu\mu$
5	470 $\mu\mu$	30 $\mu\mu$

Stellt man diese Beziehungen, wie es in Fig. 2 geschehen ist, kurvenmäßig dar, so ergibt sich eine stetig verlaufende Kurve, die (ähnlich wie bei den vinylen-homologen Furolen) eine sukzessive Abnahme des bathochromen Effektes pro Vinylengruppe mit der Länge der Kette erkennen läßt. Diese Kurve würde einen sehr deutlichen Knick aufweisen, wenn der Aldehyd vom Schmp. 209⁰ als Tetravinylen-Derivat aufgefaßt würde, was an sich mit den Analysen-Ergebnissen allein einigermaßen vereinbar wäre, wenn auch nicht so gut wie mit der Annahme eines Pentavinylen-aldehyds. Es liegt also tatsächlich das [*p*-Dimethylamino-phenyl]-(I)-undecapentaen-(1, 3, 5, 7, 9)-al-(II) vor, das ein asymmetrisches Gegenstück zu den interessanten, langkettigen, symmetrischen Polyenen von R. Kuhn und A. Winterstein⁶⁾ bildet.

Daß der Verlauf der Kurve in Fig. 2 auch sonst richtig ist, wurde durch Versuche, die der eine von uns (Rösch) zur Darstellung der noch fehlenden Glieder (I, $n = 2$ und I, $n = 4$) durchgeführt hat, bestätigt. Zwar ist es nach dem Paraldehyd-Schwefelsäure-Verfahren bisher auf keine Weise gelungen — auch nicht mit Hilfe von Crotonaldehyd an Stelle des Paraldehyds bzw. von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd an Stelle des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds — die oben erwähnten geraden Vinylen-Homologen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds aufzubauen, auf einem Umwege konnte aber doch eine Substanz gewonnen werden, die auf Grund verschiedener Eigenschaften — wie ihrer rotgelben Halochromie in konz. Schwefelsäure und des violetten Farbtones ihres Kondensationsproduktes mit *N*-Monomethyl-anilin (analog Formel II), besonders aber auf Grund ihrer Absorptionskurve in äthylalkoholischer Lösung — mit größter Wahrscheinlichkeit als das gesuchte Divinylen-Derivat angesprochen werden kann. Diese Kurve — sie ist in Fig. 1 unter Nr. III eingezeichnet — kommt nämlich an den für das Divinylen-Derivat passenderen

⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 87—151 [1928].

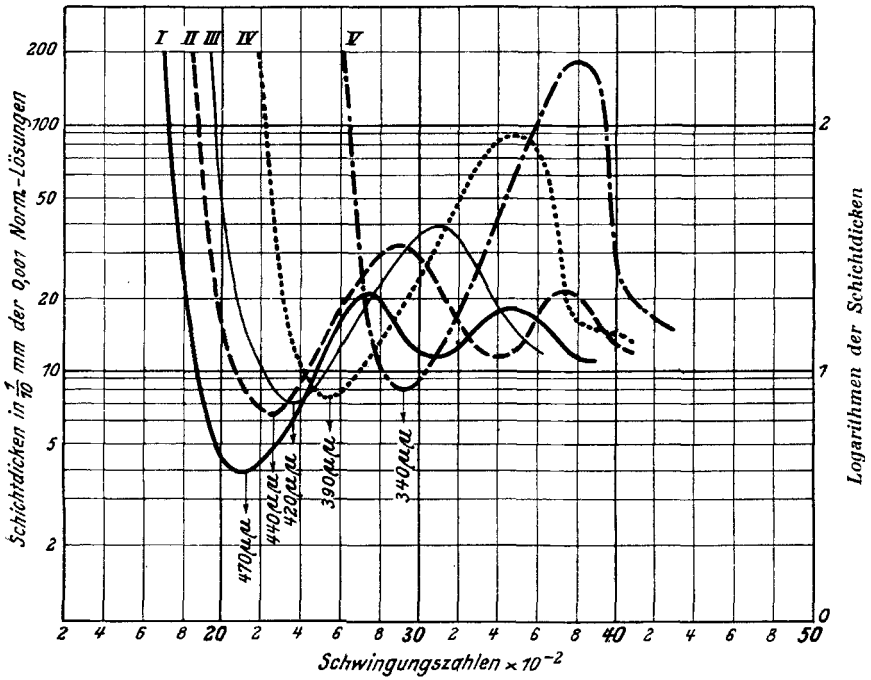
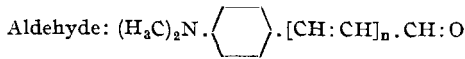


Fig. 1.



n = 0: - - - - - , n = 1: ······ , n = 2: ———— ,
 n = 3: - - - - - , n = 5: ———— .

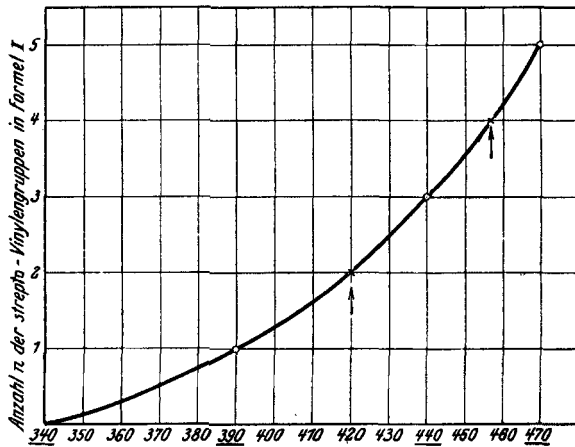
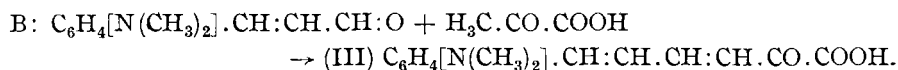
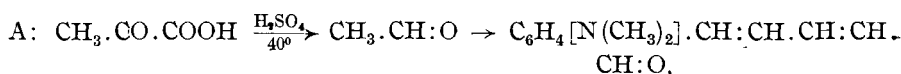


Fig. 2.

Maxima der Lichtabsorption in μμ der vinylen-homologen *p*-Dimethylamino-benzaldehyde.

Ort zu liegen; insbesondere befindet sich ihr Maximum bei $420 \mu\mu$, also haarscharf an der Stelle, wo es nach Fig. 2 zu erwarten wäre. Die Existenz dieses Aldehyds, des *strepto*-Divinylen-*p*-dimethylamino-benzaldehyds, dürfte damit einwandfrei nachgewiesen sein, wenschon er bisher nur in einer Menge von etlichen Milligrammen und undeutlich krystallisiert erhalten werden konnte. (Auf Grund dieses spektroskopischen Befundes läßt sich übrigens nunmehr auch mit ziemlich großer Sicherheit voraussagen, daß das zurzeit noch unbekannte Tetravinylenderivat (I, $n = 4$) bei $457 \mu\mu$ eine Bande aufweisen wird). Was die erwähnte abweichende Gewinnung jenes Divinylen-Aldehyds anbetrifft, so erfolgte sie durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd mit Brenztraubensäure, wobei in der Hauptsache eine bei anderer Gelegenheit zu beschreibende interessante, schön krystallisierende, blaue Farbsäure entstand. Aus der Mutterlauge dieser Säure ließ sich in geringer Menge ein orangegelber Körper isolieren, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 155° lag, und dem die oben angegebenen Eigenschaften zukamen, denen zufolge er als [*p*-Dimethylamino-phenyl]-(1)-pentadien-(1.3)-al-(5) angesprochen werden darf. Seine Bildung könnte nach Schema A aus naszierendem Acetaldehyd oder nach Schema B über die Säure III hinweg erfolgt sein:



Beschreibung der Versuche.

p-Dimethylamino-zimtaldehyd ([*p*-Dimethylamino-phenyl]-(1)-propen-(1)-al-(3)) (I, $n = 1$) (Schramek, Rösch).

30 g im Vakuum destillierter, bei 176° unter einem Druck von 17 mm siedender, fein gepulverter *p*-Dimethylamino-benzaldehyd werden allmählich in 150 ccm konz. Schwefelsäure von 0° (Außenkühlung mit Kältemischung!) bis zur völligen Lösung eingerührt. Dann werden bei einer Temperatur von $+1^{\circ}$ bis $+4^{\circ}$, die nicht überschritten werden darf, im Laufe von 2 Stdn. 26.6 g frisch destillierter Paraldehyd gleichmäßig zutropfen gelassen, wobei man durch energisches Rühren für dessen alsbaldige gute Verteilung sorgt. Man läßt die Kondensation noch höchstens 1 Stde. bei 0° weitergehen und gießt dann die dunkelschmutziggelbe Reaktionsflüssigkeit auf soviel Eis, daß dieses durch die Hydratationswärme der Schwefelsäure nicht vollständig weggeschmolzen wird. Hierauf werden mit 10-proz. Natronlauge unter gutem Rühren zunächst 60% der angewandten Schwefelsäure (evtl. nach Zusatz von Eisstückchen) neutralisiert. Man läßt nunmehr 12 Stdn. stehen, saugt den ausgeschiedenen, zu einem großen Teil aus Trivinylaldehyd (s. u.) bestehenden Niederschlag ab und neutralisiert (wiederum unter Kühlung) das Filtrat weiter, bis insgesamt $\frac{9}{10}$ der ursprünglich angewandten Schwefelsäure-Menge abgesättigt sind. Es entsteht ein braungelber Niederschlag, den man während einiger Stunden sich absetzen läßt, danach abfiltriert, sorgsam trocknet, pulverisiert und schließlich im Soxhlet-Apparat mit Benzin vom Sdp. $120-130^{\circ}$ bis zur Erschöpfung extrahiert. Aus der Benzin-Lösung scheidet sich der Aldehyd bereits krystallin ab. Rein,

d. h. vom Schmp. 141⁰, erhält man ihn durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol oder noch besser aus Ligroin in Gestalt rötlichgelber Blättchen, deren alkoholische Lösung ein Lichtabsorptions-Maximum bei 390 μ aufweist. Ausbeute rund 40%.

Das Phenyl-hydraxon des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds läßt sich leicht in der üblichen Weise gewinnen und bildet — aus Methylalkohol umkrystallisiert — hellgelbe, verfilzte, phototrope Nadelchen vom Schmp. 169⁰.

0.08716 g Sbst.: 11.8 ccm N (19⁰, 755 mm). — C₁₇H₁₈N₂. Ber. N 15.85. Gef. N 15.72.

Das ebenfalls in methylalkoholischer Lösung mittels freien Hydroxylamins herstellbare Oxim des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schöne, gelbe Nadelchen vom Schmp. 151⁰.

0.10045 g Sbst.: 12.8 ccm N (18⁰, 756 mm). — C₁₁H₁₄ON₂. Ber. N 14.75. Gef. N 14.87.

strepto-Trivinylen-*p*-dimethylamino-benzaldehyd ([*p*-Dimethylamino-phenyl]-(I)-heptatrien-(1,3,5)-al-(7) (I, n = 3)
(Schramek, Rösch, Arnold).

Unter denselben Versuchsbedingungen wie beim vorbeschriebenen Monovinylen-Aldehyd werden 30 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 150 ccm konz. Schwefelsäure im Laufe von 5—6 Stdn. mit 39 g Paraldehyd zur Umsetzung gebracht. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird dann zu $\frac{3}{4}$ mit 10-proz. Natronlauge neutralisiert. Man läßt die entstandene kupferbraune, zum größten Teil aus Trivinylen-Aldehyd bestehende Fällung samt der Schwefelsäure-Lösung noch ca. 3 Tage stehen, weil sich dadurch die Menge des ausgefällten Aldehyds noch etwas vermehrt. Dann wird filtriert⁷⁾, der Rückstand getrocknet und nach dem Pulverisieren mit Benzin vom Sdp. 130⁰ im Soxhlet-Apparat extrahiert. Der aus der Lösung sich abscheidende rohe Aldehyd wird durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Benzin in Gestalt himbeerroter Nadeln vom Schmp. 184⁰ erhalten. Aus Essigester kommt er in kupferroten Blättchen vom Schmp. 176⁰ heraus. Das Maximum der Lichtabsorption in Äthylalkohol liegt bei 440 μ . Die Ausbeute betrug bestenfalls 2.6 g, das sind rund 6% der Theorie.

I. 20.800 mg Sbst.: 60.395 mg CO₂, 14.090 mg H₂O⁸⁾. — II. 2.048 mg Sbst.: 5.946 mg CO₂, 1.358 mg H₂O⁹⁾.

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.25, H 7.55. Gef. C 79.19, 79.18, H 7.58, 7.42.

Das Phenyl-hydraxon dieses Aldehyds krystallisiert sofort in Gestalt mikroskopisch kleiner Nadelchen aus, wenn man das Gemisch der Komponenten in äthylalkoholischer Lösung erhitzt. Die Substanz ist sofort rein, sie schmilzt bei 217⁰.

0.10068 g Sbst.: 11.8 ccm N (20⁰, 753 mm). — C₂₁H₂₃N₂. Ber. N 13.3. Gef. N 13.53.

strepto-Pentavinylen-*p*-dimethylamino-benzaldehyd ([*p*-Dimethylamino-phenyl]-(I)-undecapentaen-(1,3,5,7,9)-al-(11)
(I, n = 5) (Schramek).

Dieser Aldehyd wurde einmal erhalten, als die erste Fällung des rohen Trivinylen-Aldehyds zwecks Reinigung in wenig Schwefelsäure von 60% gelöst werden sollte. Beim Filtrieren der Lösung hinterblieb dann

⁷⁾ Aus dem Filtrat kann in der früher beschriebenen Weise durch weiteres Ausfällen leicht etwas *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd in reiner Form gewonnen werden.

⁸⁾ Diese Mikro-Analyse wurde von Dr. H. Weil, München, ausgeführt.

⁹⁾ Mikro-Analyse, ausgeführt von Dr. Boetius, Dresden.

ein geringer gelber Rückstand, der auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen wurde, wobei er sich — offenbar infolge Hydrolyse — tiefbraun färbte. Aus dem getrockneten Filter ließ sich dann die Substanz mit wenig Essigester herauslösen. Nach dem Einengen der Lösung krystallisierten tiefbraune, kupferglänzende Blättchen vom Schmp. 209⁰ aus. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure war schön carminrot; die Farbe ihres Kondensationsproduktes mit Überchlorsäure und *N*-Monomethyl-anilin reinblau. Das Maximum der Absorption der rotgelben äthylalkoholischen Lösung des Aldehyds liegt bei 470 $\mu\mu$.

19.23 mg Subst.: 57.30 mg CO₂, 13.235 mg H₂O¹⁰).

C₁₈H₂₁ON. Ber. C 81.67, H 7.58. Gef. C 81.27, H 7.70.

(Vergleichsweise berechnet für das Tetravinyl-En-1,3-Dien-Derivat C₁₇H₁₉ON: C 80.58, H 7.56.)

strepto-Divinyl-*p*-dimethylamino-benzaldehyd (*p*-Dimethylamino-phenyl)-(1)-pentadien-(1,3)-al-(5) (I, n = 2) (Rösch).

4 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd wurden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 6 g Brenztraubensäure unter Rühren vereinigt. Als die Reaktionsflüssigkeit, die sich etwas erwärmt hatte, über Nacht stehen geblieben war und danach auf Eis gegossen wurde, schied sich nach einiger Zeit eine sich in Alkohol blau lösende Substanz in dunkelgrün schillernden Nadelchen aus. Sie wurde abfiltriert und bildete den Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Das Filtrat wurde unter Kühlung mit 10-proz. Natronlauge gerade alkalisch gemacht. Dabei fiel ein schokoladenbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser sorgfältig gewaschen und dann auf Ton getrocknet wurde. Nach dem Pulverisieren wurde er mit Benzol solange extrahiert, bis eine mit Alkohol und Anilin-Chlorhydrat versetzte Probe des Auszuges beim Erwärmen keine blauviolette Färbung mehr gab. Die rotbraune, benzolische Lösung wurde dann eingengt und mit Petroläther versetzt, wobei ein orangefelber, amorpher Niederschlag ausfiel, der den gewünschten Aldehyd enthielt. Der Niederschlag wurde in wenig Benzin vom Sdp. 120—130⁰ aufgelöst, worauf sich beim Erkalten eine schön orangefelbe Substanz abschied. Dieser Umlösungsprozeß wurde so oft wiederholt, bis die vom Niederschlag befreite Lösung mit Alkohol und Anilin-Chlorhydrat nicht mehr eine blaustichig rote, sondern eine blaue Farbreaktion ergab. Die mit dem Bodenkörper ausgeführte gleiche Farbreaktion war dann ebenfalls violettblau, was auf die fast völlige Entfernung des ursprünglich beigemischt gewesenen *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds hindeutete. Der Schmp. des so erhaltenen gelben Körpers lag sehr unscharf bei ca. 155⁰. Sein Absorptionsmaximum in Äthylalkohol befindet sich bei 420 $\mu\mu$.

Auf eine Analyse wurde angesichts der geringen Substanzmenge verzichtet, um so mehr als die undeutlich krystalline Beschaffenheit keine ausreichende Reinheit für Mikro-Bestimmungen garantierte. Indessen ist an der Natur der Substanz angesichts der im theoretischen Teil dargelegten spektroskopischen Befunde nicht zu zweifeln.

¹⁰) Mikro-Analyse von Dr. H. Weil, München.