

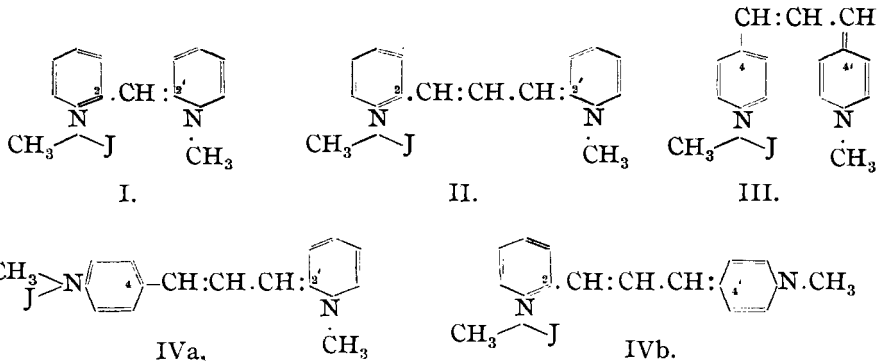
Wasser und ca. 5 ccm Eisessig bei Wasserbad-Temperatur zutropfen gelassen. Hierauf wird die violett gewordene Reaktionslösung bis zu etwa 100 ccm eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich der Lack in Form eines blauen Pulvers aus. Er ist bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten worden, die blaviolettten Lösungen zeigen im Verhältnis zu jenen aus dem sonst in jeder Hinsicht identischen Chromlack der 4-Sulfonsäure von Eriochrom blauschwarz B mit Chromalaun einen etwas rötlicheren Schimmer. Daß es sich aber nur um eine Verunreinigung handelt, geht klar aus dem spektroskopischen Vergleich der beiden Chromlacke hervor: die aus den 2 charakteristischen scharfen Streifen bestehenden Spektren sind vollkommen identisch.

433. Erich Rosenhauer und Franz Barlet: Über die Synthese von Carbo-pyridin-cyaninen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. September 1929.)

Das Gebiet der als Sensibilisatoren wichtigen Cyaninfarbstoffe ist in neuerer Zeit stark ausgebaut worden; man kennt jetzt neben den frühzeitig aufgefundenen und am meisten bearbeiteten sog. Chino-cyaninen¹⁾, die sich von $\alpha(\gamma)$ -Methyl-chinolinen ableiten, auch noch Indo-cyanine²⁾, Thio-cyanine³⁾ und Oxo-cyanine⁴⁾, die aus α -methyl-substituierten Indolen, Benzthiazolen, Benzoxazolen dargestellt worden sind.



Es fehlen dagegen so gut wie ganz die einfachsten Vertreter aus $\alpha(\gamma)$ -Methyl-pyridinen, α -Methyl-pyrrolen, α -Methyl-thiazolen und α -Methyl-oxazolen. Auffallend ist die Lücke bei den Pyridin-cyaninen. Denn die eng verwandten Chino-cyanine sind die wichtigsten und am längsten bekannten Farbstoffe⁵⁾ vom Cyanin-Typus. Man kennt lediglich ein gelbes

¹⁾ Literatur-Zusammenstellung s. Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 63 [1921]; B. **55**, 3293 [1922], **59**, 2356 [1926].

²⁾ W. König, B. **57**, 685 [1924].

³⁾ A. W. Hofmann, B. **20**, 2264 [1887]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 171 [1912], **102**, 63 [1921]; O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 212 [1919], **100**, 86 [1920]; Mills, Journ. chem. Soc. London **121**, 455 [1922]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 326 [1925].

⁴⁾ W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 328 [1925].

⁵⁾ Williams, Jahresber. Chem. **1856**, 532.

Pyridin-cyanin, Proto-cyanin⁶⁾ (I) genannt, das über das 2.2'-Dipyridylmethan gewonnen wurde, nach der von G. Scheibe für die Synthese der Pseudo-isocyanine angegebenen Methode. Wie bei allen Cyaninen, sind auch bei den Pyridin-cyaninen 2 Hauptgruppen zu erwarten: Pyridin-cyanine im engeren Sinne (2 Pyridin-Komplexe sind durch einen Methinrest miteinander verbunden, dazu gehört das Proto-cyanin) und Carbo-pyridin-cyanine, bei denen eine Kette von 3 Methin-Gruppen diese Verknüpfung bewirkt (z. B. II); davon existiert überhaupt noch kein Vertreter.

Es waren 3 Reihen von Carbo-pyridin-cyaninen vorauszusehen, je nachdem die Verkettung der Pyridinkerne über die 2.2'- (II), die 2'.4- bzw. 2.4'- (IVa bzw. IVb) oder die 4.4'-Stellung (III) geht, genau so, wie es in der Chinolinreihe Pseudo-dicyanine (Pinacyanole), Dicyanine und Krypto-cyanine gibt.

Zuerst wurde die Synthese des einfachsten 2.2'-Carbo-pyridin-cyanins aus α -Picolin-Jodmethylat durchgeführt. Zur Verfügung standen die 2 Methoden zur Darstellung von Carbocyaninen: die ältere technische, die durch Einwirkung von Formaldehyd bzw. Chloroform (Bromoform, Jodoform) auf die Jodalkylate von $\alpha(\gamma)$ -methyl-substituierten heterocyclischen Basen, wie z. B. Chinaldin, bei Gegenwart von alkoholischem Kali zum Ziele führt, und die neuerdings von W. König⁸⁾ mit sehr gutem Erfolg angewandte Kondensation solcher Jodalkylate mit Orthoameisensäure-ester.

Es hat sich gezeigt, daß Carbo-pyridin-cyanine viel schwerer als alle anderen Carbo-cyanine zu erhalten sind; das wird wohl auch der Grund gewesen sein, warum sie bis jetzt noch nicht dargestellt wurden. Am besten hat sich das alte technische Verfahren bewährt, allerdings mit einigen Abänderungen. Während bei jenem die Reaktion in ziemlich verd. alkohol. Lösung vor sich geht und auf 2 Mol. Jodmethylat 1 Mol. alkohol. Kalilauge trifft, muß bei der Darstellung der Carbo-pyridin-cyanine in konz. alkohol. Lösung mit einem starken Überschuß von alkohol. Kalilauge gearbeitet und die Reaktion durch starkes Erhitzen auf dem Drahtnetz rasch zu Ende geführt werden, sonst sind die Ausbeuten an Farbstoff äußerst gering. Als Kondensationsmittel war lediglich Chloroform brauchbar; mit Formaldehyd wurde zwar auch Farbstoff gebildet, eine Isolierung von krystallisiertem Carbo-cyanin gelang jedoch nicht.

Unter den angegebenen Bedingungen entsteht ein schön krystallisierter Farbstoff mit blauem Oberflächenglanz, der sich mit blautichig-roter Farbe löst. Der Farbton entspricht dem der Iso-cyanine. Er zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Cyanine, hat ein schmales Absorptionsband (mit Maximum bei etwa 560 $\mu\mu$), seine Lösung wird schon von verd. Mineralsäuren entfärbt, Alkali stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Auffallend ist die selbst für ein Cyanin starke Empfindlichkeit gegen Licht, durch das sehr verdünnte wäßrige Lösungen außerordentlich rasch entfärbt werden.

Der neue Farbstoff ist ein vollständiges Analogon des aus Chinaldin-Jodalkylaten erhältlichen Pinacyanols (2.2'-Carbo-chino-cyanins), dessen

⁶⁾ J. Moir, C. 1926, I 946.

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 172118, Kl. 22e. Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 533.

⁸⁾ B. 55, 3293 [1922], 57, 684 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 326 [1925].

Konstitution durch die Arbeiten von W. H. Mills und Hamer⁹⁾, W. König¹⁰⁾ und E. Rosenhauer¹¹⁾ aufgeklärt worden ist. Gestützt auf den vollständigen Konstitutions-Beweis beim Pinacyanol kann man nach Synthese, Analyse und Eigenschaften dem neuen Pyridin-cyanin ohne weiteres die Formel eines 2.2'-Carbo-pyridin-cyaninjodids (II) zuweisen.

Neben dem Äthyl-Homologen, das sich fast gar nicht vom 1.1'-Dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid unterscheidet, wurde noch nach der gleichen Methode mit Chloroform und alkohol. Kalilauge aus 6-Phenyl-2-picolin-Jodmethylat das metallisch grün schimmernde 6.6'-Diphenyl-1.1'-dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid gewonnen; hier ist schon eine beträchtliche Farbvertiefung zu beobachten, die Lösung ist rotviolett.

Ebenso einfach wie die Darstellung des 2.2'-Carbo-pyridin-cyanins gestaltete sich die des 4.4'-Isomeren. Als Ausgangsmaterial diente γ -Picolin-Jodmethylat, aus dem man leicht durch Einwirkung von Chloroform unter den Bedingungen der abgeänderten Höchster Synthese den Farbstoff erhält. Er krystallisiert in prächtig bläulich grünen Nadeln mit blauer Lösungsfarbe; bemerkenswert ist das scharfe schmale Absorptionsband (Maximum bei etwa 600 $\mu\mu$). Er ist in allen seinen Eigenschaften genau so wie die 2.2'-Carbo-pyridin-cyanine ein echtes Cyanin und entspricht dem in der Chinolinreihe aus Lepidin-Jodmethylat gewonnenen blaugrünen Krypto-cyanin. Nach Analyse, Darstellung und Eigenschaften kommt ihm die Formel eines 1.1'-Dimethyl-4.4'-carbo-pyridin-cyaninjodids (III) zu.

Schließlich wurde die Synthese von 2.4-Carbo-pyridin-cyaninen in Angriff genommen. Aus *symm.* Trimethyl-pyridin-Jodmethylat wurde mit Chloroform und Kalilauge ein krystallines Farbstoffgemisch erhalten. Eine Trennung ist durch fraktionierte Krystallisation möglich; man kommt zu einem ziemlich schwer löslichen, violett schimmernden, in Lösung violetten Farbstoff und einen wesentlich leichter löslichen, mit grünem Oberflächenglanz und rotvioletter Lösungsfarbe. Über die Konstitution der beiden Cyanine läßt sich noch nichts Sicheres sagen; es kann Verknüpfung in α, γ -Stellung, wie auch in α, α - oder γ, γ -Stellung vorliegen. Eine Entscheidung ist noch nicht möglich.

Die Königsche Orthoameisensäure-ester-Synthese, die sonst immer bei der Darstellung von Carbo-cyaninen glatt zum Ziele führt, hat sich bis jetzt bei den $\alpha(\gamma)$ -Picoliniumjodiden nicht gut bewährt. Bei der Verwendung von Nitro-benzol (+ $ZnCl_2$) als Lösungsmittel wurde zwar sehr reines 2.2'-Carbo-pyridin-cyanin aus α -Picolin-Jodmethylat erhalten, aber in sehr schlechter Ausbeute. Ähnliches gilt für den Ersatz des Nitro-benzols durch trockenes Pyridin.

Der Reaktions-Mechanismus bei der Bildung von Carbo-cyaninen ist noch in keinem Falle aufgeklärt, so auch nicht für die Carbo-pyridin-cyanine. Sicher ist nur, daß als die eigentlichen Träger der Reaktion die durch die überschüssige alkohol. Kalilauge aus den Picolin-Jodalkylaten in Freiheit gesetzten gelben Anhydrobasen¹²⁾ fungieren. Wenn wir als einfachstes Beispiel die Synthese des 1.1'-Dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodids (II) aus α -Picolin-Jodmethylat (V) nehmen, so entsteht also

⁹⁾ C. 1921, I 735.

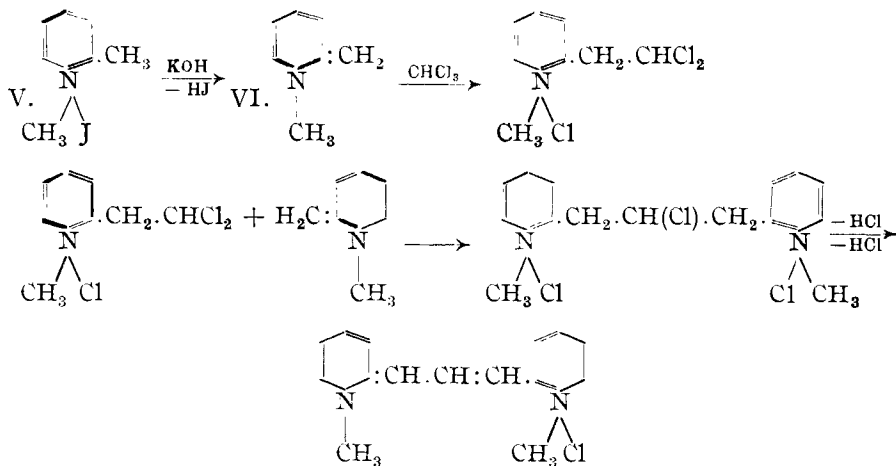
¹⁰⁾ B. 55, 3293 [1922].

¹¹⁾ B. 59, 2356 [1926].

¹²⁾ W. König, B. 55, 3293 [1922]; E. Rosenhauer, B. 59, 2356 [1926].

in erster Stufe die Methylenbase VI. Sie ist zwar nicht als definierte Verbindung gefaßt worden, aber nach der Isolierung und Reindarstellung solcher Basen durch Mumm¹³⁾ in der Pyridinreihe, durch Rosenhauer¹⁴⁾ beim Chinaldin und gleichzeitig durch W. H. Mills¹⁵⁾ beim Naphthochinaldin ist die Existenz des *N*-Methyl- α -pyridon-methids (VI) — wie man die Anhydrobase nach einem Vorschlag von Mumm auch nennen kann — unzweifelhaft. Anhydrobasen von der Art des *N*-Methyl- α -pyridon-methids zählen zu den reaktionsfähigsten Körpern der organischen Chemie. Sie neigen zu zahlreichen Additionsreaktionen, addieren z. B. spielend Jodwasserstoff (überhaupt Säuren), unter Rückbildung der entsprechenden Jodmethylate, Brom (auch Jod), unter Bildung der reaktionsfähigen ω -Brom- α (γ)-methyl-cyclammoniumbromide. Weiterhin reagieren sie mit Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser, Phenyl-hydrazin, Säure-chlo-riden, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföf, Phenylisocyanat, Benzaldehyd.

Auch die Einwirkung von Chloroform auf die Methylenbase des α -Picolins dürfte primär in einer Additionsreaktion etwa von der Art der Addition von Halogenwasserstoff oder Jodmethyl bestehen, also Anlagerung an den Ringstickstoff bzw. an die α -Methylengruppe. Wir können folgendes hypothetische Schema in Betracht ziehen:



Die Carbo-cyanine aus α -Picolin-Jodmethylat, α -Picolin-Jodäthylat und γ -Picolin-Jodmethylat wurden eingehend von der I.-G. Farbenindustrie, Agfa Berlin auf Sensibilisierungs-Fähigkeit untersucht. Wie zu erwarten war, sensibilisieren die Farbstoffe, aber man erreicht mit ihnen nicht die Wirkung der praktisch angewandten Sensibilisatoren (z. B. Äthylrot oder Pinacyanol). Für diese Untersuchung, wie die spektroskopische möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Ganz besonderen Dank schulden wir noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Unterstützung die Arbeit ermöglicht wurde.

¹³⁾ B. 56, 2301 [1923]; A. 443, 272 [1925].

¹⁴⁾ B. 59, 946 [1926].

¹⁵⁾ C. 1926, I 1578.

Beschreibung der Versuche.

1.1'-Dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid.

5 g α -Picolin-Jodmethylat werden in 10 ccm Alkohol in einem geräumigen Kolben unter Erwärmen gelöst und zur siedenden Lösung 15 ccm 20-proz. alkohol. Kalilauge gegeben. Der Kolbeninhalt färbt sich dunkelorange. Unter weiterem kräftigem Erhitzen auf dem Drahtnetz fügt man sofort 5 g Chloroform zu. Es setzt eine stürmische Reaktion ein, die Lösung färbt sich tief fuchsinrot. Man erhitzt noch einige Minuten und versetzt dann mit Wasser, um die gebildeten anorganischen Salze zu lösen. Zurück bleibt ein krystallines, stahlblau glänzendes Pulver, das man zur Befreiung von anhaftendem Harz einige Stunden mit Aceton stehen läßt. Man kann aus Wasser oder Alkohol mehrmals umkrystallisieren und erhält den Farbstoff in Form von schönen, stahlblau schimmernden Nadeln oder Blättchen, die sich bei 244° zersetzen.

Der Farbstoff löst sich schwer in Aceton; er ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit bläulich roter Farbe. Er verhält sich wie ein echtes Cyanin: er besitzt ein schmales Absorptionsband mit einem Maximum bei etwa 560 $\mu\mu$ und hat sensibilisierende Eigenschaften. Er ist sehr beständig gegen Alkali und läßt sich sogar aus verd. wäßrigem Alkali umkrystallisieren; die roten Lösungen werden schon von verd. Mineralsäuren entfärbt, Alkali stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Stark verd. wäßrige Lösungen des Farbstoffs werden vom Licht außerordentlich rasch entfärbt.

0.1748 g Sbst.: 12.58 ccm N (23°, 734 mm). — 0.1055 g Sbst.: 0.0695 g AgJ.
 $C_{15}H_{17}N_2J$. Ber. N 7.97, J 35.89. Gef. N 8.20, J 35.61.

Farbstoff-Pikrat: Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde das Farbstoff-Jodid in das Pikrat umgewandelt: Zur heißen methylalkohol. Lösung des Jodids gibt man eine überschüssige, heiße, wäßrige Lösung von Natriumpikrat. Sofort krystallisiert das schwer lösliche Pikrat in Form von rotbraunen Nadeln aus, vom Zers.-Pkt. 227°. Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser und ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1399 g Sbst.: 0.0531 g H_2O , 0.2847 g CO_2 .
 $C_{21}H_{19}N_5O_7$. Ber. C 55.63, H 4.19. Gef. C 55.42, H 4.24.

Farbstoff-Bromid: Das Farbstoff-Jodid wird in der gerade dazu notwendigen Menge heißen Methylalkohols gelöst, etwas heißes Wasser zugesetzt und frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberbromid im Überschuß zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler filtriert man vom gebildeten Silberjodid und dem überschüssigen Silberbromid ab. Die tiefrote Lösung wird rasch bis zum Verschwinden des Alkohols abgedampft. Nach dem Erkalten krystallisiert das Farbstoff-Bromid in Form von stahlblauen Prismen aus, vom Zers.-Pkt. 248.5—249.5°. Bis auf die bedeutend leichtere Löslichkeit und leichtere Zersetzlichkeit in siedender wäßriger Lösung sind keine Unterschiede gegenüber dem Jodid vorhanden.

0.1058 g Sbst.: 0.0641 g AgBr. — $C_{15}H_{17}N_2Br$. Ber. Br 25.98. Gef. Br 25.79.

1.1'-Diäthyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid.

Die Versuchs-Bedingungen sind die gleichen wie bei der Darstellung des Methyl-Farbstoffs, statt α -Picolin-Jodmethylat wird das Jodäthylat verwendet. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Farbstoff-Jodid in schönen Nadeln von charakteristischem, grünem Oberflächen-glanz. Zers.-Pkt. 265°. Absorptionsmaximum etwa 565 $\mu\mu$. Der

Farbstoff löst sich mit blautichig-roter Farbe wie der Methyl-Farbstoff, mit dem auch sonst weitgehende Ähnlichkeit besteht.

0.1816 g Sbst.: 0.1125 g AgJ. — $C_{17}H_{21}N_2J$. Ber. J 33.25. Gef. J 33.48.

6-Phenyl-2-picolin-Jodmethylat.

6-Phenyl-2-picolin, das nach der Methode von M. Scholtz aus dem Oxim von [Cinnameryl-vinyl]-methyl-keton gewonnen wurde, wird mit Jodmethyl im Überschuß etwa 3 Stdn. im Wasserbad-Schießofen erhitzt (zu 2 g Phenyl-picolin wurden 5 g Jodmethyl gegeben). Die Ausbeute beträgt 4.9 g. Umkrystallisieren aus absol. Methylalkohol liefert schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 188°.

0.1696 g Sbst.: 0.1312 g AgJ. — $C_{13}H_{14}NJ$. Ber. J 4.06. Gef. J 4.18.

6.6'-Diphenyl-1.1'-dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid aus 6-Phenyl-2-picolin-Jodmethylat.

Die Darstellungsweise ist die gleiche wie beim Carbo-pyridin-cyaninjodid aus α -Picolin-Jodmethylat. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Farbstoff in schönen, grünen Nadeln vom Zers.-Pkt. 232°. Der Farbstoff ist schwerer löslich als der nicht phenylierte, die Farbe der Lösung rotviolett.

0.0989 g Sbst.: 0.0460 g AgJ. — $C_{27}H_{25}N_2J$. Ber. J 25.05. Gef. J 25.14.

Farbstoff-Pikrat: Das Farbstoff-Jodid wird in Methylalkohol gelöst und zur heißen Lösung eine überschüssige, heiße, wäßrige Lösung von Natriumpikrat zugegeben. Sofort fällt das schwer lösliche Pikrat in Form von violetten Nadeln vom Zers.-Pkt. 223° aus.

4.677 mg Sbst.: 11.28 mg CO_2 , 1.89 mg H_2O .

$C_{33}H_{27}H_5O_7$. Ber. C 65.45, H 4.46. Gef. C 65.50, H 4.53.

1.1'-Dimethyl-4.4'-carbo-pyridin-cyaninjodid aus γ -Picolin-Jodmethylat.

Die Darstellungsweise ist die gleiche wie die bei der Synthese des 2.2'-Carbo-pyridin-cyanins aus α -Picolin-Jodmethylat angewandte. Das blau schimmernde, krystalline Reaktionsprodukt wird von anhaftendem Harz durch längeres Stehen mit Aceton befreit. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir den Farbstoff in Form von schönen, bläulich grünen Nadeln vom Zers.-Pkt. 226.5°.

Der Farbstoff löst sich in Methyl- und Äthylalkohol mit blauer Farbe, auch in Wasser, wenn auch schwerer. Er zeigt die schon beim 1.1'-Dimethyl-2.2'-carbo-pyridin-cyaninjodid beschriebenen typischen Eigenschaften der Cyanine; besonders hervorzuheben ist das schmale, scharfe Absorptionsband (Absorptionsmaximum 600 $\mu\mu$).

0.1168 g Sbst.: 0.0781 g AgJ. — $C_{15}H_{17}N_2J$. Ber. J 35.90. Gef. J 36.14.

Farbstoff-Pikrat: Das Jodid wird in heißem Methylalkohol gelöst und zur Lösung eine überschüssige, wäßrige Lösung von Natriumpikrat gegeben. Das Pikrat fällt in braunen Nadeln vom Zers.-Pkt. 203° aus.

0.0848 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 732.5 mm).

$C_{21}H_{19}N_5O_7$. Ber. N 15.45. Gef. N 15.19.

Sämtliche Farbstoffe wurden 2 Stdn. im Toluol-Bade getrocknet.