

Formeln dieser Art (die übrigens vom Verfasser schon seit vielen Jahren regelmäßig in seinen Vorlesungen abgeleitet werden) sind eng verwandt mit einer für den speziellen Fall des sog. „Indoleningelbs“ von R. Kuhn (loc. cit.) vorgeschlagenen, ebenfalls symmetrischen Elektronen-Formel, bei der im Mesochrom nur Oktette erscheinen. Bei analoger Darstellung ergäbe sich für den obigen Trimethin-Farbstoff das Bild IVb. Einer solchen Auffassung kann man die Berechtigung nicht absprechen; nur ist meines Erachtens IVb lediglich für die Konstitution der von keinerlei deformierend wirkenden Energie-Quanten getroffenen Farbstoffe in Betracht zu ziehen, während mir IVa den beispielsweise durch Licht-Quanten erregten Zustand, also den eigentlichen Chromo-Zustand, besser auszudrücken scheint.

Zu beachten ist, daß innerhalb der Substanzen IIIb bzw. IVa Dipolkreise verschiedenen Umfangs entstehen können, je nachdem sich das Anion X^{--} als Konjunktions zwischen näher oder entfernter gelegene positive Ladungen einschleibt. Die Fälle, wo dies zwischen den Ladungen der gleichartigen Onium-Perichrome geschieht, repräsentieren die „Haupt-Konjunktions-Systeme“, weil sich der ihnen entsprechende Chromo-Zustand bei der Mehrzahl der Farbstoff-Moleküle ausbilden wird, während in einer Minderzahl von Molekülen kürzere, eventuell auch längere (über die Substituenten R bzw. R' der Perichrome hinweglaufende) „Neben-Konjunktions-Systeme“ vorhanden sein werden. Alle diese Systeme können nach dem Vorgang von A. v. Baeyer auch mit Wellenlinien zur Darstellung gebracht werden; z. B. das Haupt-Konjunktions-System von IVa durch IVc, worin deutlich die rein heteropolaren (ionogenen) Bindungen von den homöopolaren bzw. semipolaren unterschieden sind.

Nach früheren Darlegungen des Verfassers hängt die Lage der Lichtabsorptions-Maxima bei Polymethin-Farbstoffen gesetzmäßig davon ab, wie viele der mehr oder weniger ausgedehnten Konjunktions-Systeme jeweils im Gramm-Mol. der betreffenden farbigen Substanz vorhanden sind. Je größer die Zahl der Moleküle mit umfangreichen Dipolkreisen wird, desto mehr verschiebt sich die Absorption nach langwelligeren Bezirken des Spektrums¹²⁾. Am einfachsten können solche bathochromen Effekte durch

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \text{in} \\ | \quad | \\ - \quad + \end{array}$$

das Mesochrom hervorgerufen werden; dabei entstehen „Familien (Polyaden) von vinylen-homologen Verbindungen“, deren optische Schwerpunkte sonach in erster Linie eine Funktion von n im Mesochrom der Formel IIIb sind.

3. Nomenklatur.

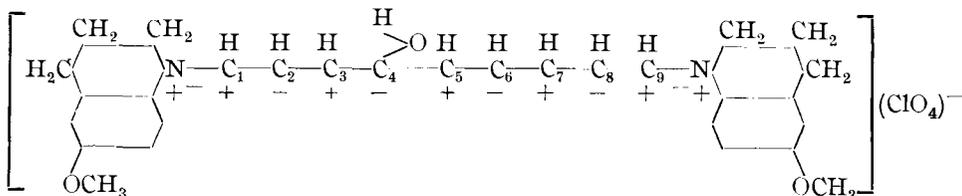
Aus den im vorstehenden dargelegten Gründen werden im folgenden die „b)-Formulierungen“ bevorzugt werden. Sie, bzw. die in ihnen enthaltenen, mehr oder weniger ausgedehnten Polymethin-Mesochrome, wählt man zweckmäßig auch als Grundlage einer besonderen Nomenklatur für diese Farbstoffe, vor allem, wenn es gilt, die Familien-Zusammengehörigkeit der Vinylen-Homologen besser zum Ausdruck zu bringen als dies die übliche (für die Einreihung in das Gesamt-System der organischen Chemie natürlich nach wie vor unentbehrliche) Bezeichnungsweise vermag, welche die Farbstoffe als

¹²⁾ loc. cit., S. 15 ff.

Derivate der zugehörigen, oft nur hypothetischen Pseudobasen auffaßt. Da das dem Mesochrom der Farbstoffe IIIb zugrunde liegende einwertige

Radikal $\left[\text{H} - \left(\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{-}{\text{C}}} \right)_n - \overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{CH}}} \right] - (n=0, 1, 2, 3, \dots)$ Onium- (speziell Carbonium-)

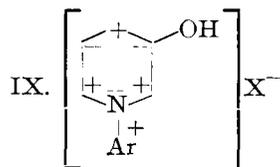
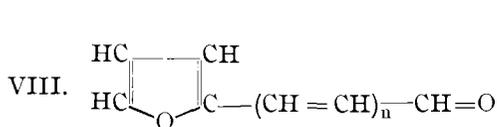
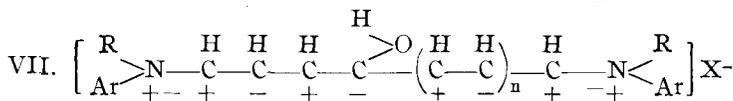
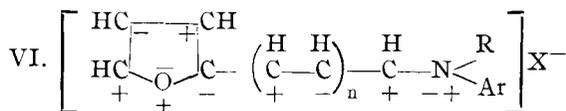
Charakter annehmen kann, sei es in ionoider Bindung „Polymethinium“ genannt; seine C-Atome sollen fortlaufend mit 1, 2, 3 ... bezeichnet werden. Beispielsweise bekommt dann der weiter unten zu beschreibende Farbstoff der Formel V die Bezeichnung: 1,9-Di-*N*-[*p*-methoxy-tetrahydrochinolino]-4-oxy-*n*-onamethinium-perchlorat:



Er ist dadurch als höheres Glied der vinylen-homologen Farbstoff-Familie gekennzeichnet, die aus dem entsprechenden Salz vom Typus II — dies wäre das 1,5-Di-*N*-[*p*-methoxy-tetrahydrochinolino]-4-oxy-pentamethinium-perchlorat — durch Einfügung von Vinylengruppen hervorgeht. V kann danach auch das „*strepto*-Di-vinylen-Derivat“ von II genannt werden. Analog ergibt sich für den heterocyclischen Farbstoff I die Bezeichnung „1,4-[Cyclo-oxo]-5-amino-pentamethinium-salz“. Früher pflegte man derartige Verbindungen „Azomethin-Farbsalze“ zu nennen¹³⁾. Im folgenden wird dieser Ausdruck wegen seiner Kürze gelegentlich noch verwendet werden.

4. Neues über Bildung und chemische Eigenschaften der Furfurol-Farbstoffe und ihrer Vinylen-Homologen.

Wie oben bereits angedeutet wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit nicht nur mit der Beibringung neuer Beispiele für die Farbsalze I und II, sondern vornehmlich mit der Gewinnung und den Eigenschaften der zugehörigen höheren Vinylen-Homologen, also mit Substanzen, denen die allgemeinen Formeln VI und VII ($n = 1, 2 \dots$) zukommen. Sie



¹³⁾ R. Möhlau, B. **16**, 3081 [1883], **19**, 2010 [1886]; Rupe u. Porai-Koschitz, Ztschr. Farb.- u. Textilchem. **2**, 449 [1903].

entstehen analog I und II aus den von König und Hey¹⁴⁾ studierten höheren Vinylen-Homologen des Furfurols (VIII). Von den Fällen VI und VII ($n = 1$), d. h. von den Abkömmlingen des Furfuracroleins oder „ α -*strepto*-Mono-vinylen-furols“, hat der Verfasser bereits früher¹⁵⁾ eine Anzahl von Vertretern beschrieben. Sie werden im folgenden durch weitere Beispiele ergänzt. An sie reihen sich dann die längerkettigen Gebilde VI ($n = 2$ und 3) und VII ($n = 2$) an, also die bisher unbekannteren Derivate des 5- $[\alpha$ -Furyl]-penta-dienals-(I) oder α -*strepto*-Di-vinylen-furols (VIII, $n = 2$) und des 7- $[\alpha$ -Furyl]-heptatrienals-(I) oder „ α -*strepto*-Tri-vinylen-furols“ (VIII, $n = 3$). Die Farbsalze VII ($n = 3$), die zweifellos schon in das Gebiet der „Farbstoffe 2. Ordnung“ gehören werden, konnten wegen der sehr schwierigen Beschaffung des Aldehyds VIII ($n = 3$) noch nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Entstehung aller dieser Farbstoffe scheint so vor sich zu gehen, daß primär die Substanzen VI gebildet werden, deren Furan-Ring dann durch überschüssiges Amin Aufspaltung unter Anlagerung eines zweiten Mols desselben erleidet, denn man kann auf diese Weise die Substanzen VII aus solchen der Formel VI gewinnen. Umgekehrt sind jene *strepto*-Polymethin-Farbstoffe leicht durch Wärme unter Abspaltung von Amin in die Furan-Derivate zurückzuverwandeln. Oberflächlich betrachtet, ähneln die sich hierbei abspielenden Reaktionen der Bildung und Zersetzung von tieffarbigen Chinhydronen, während es sich in Wirklichkeit nicht um Lösung oder Schließung von Neben-, sondern um solche von Haupt-Valenzbindungen handelt.

Diese große Zersetzlichkeit der Farbstoffe VII macht gute Kühlung bei ihrer Darstellung erforderlich; relativ am unempfindlichsten gegen Wärme-Steigerung sind die aus sekundären aromatischen Aminen (speziell Cyclaminen) erhältlichen Verbindungen, insbesondere dann, wenn sie, wie etwa das Thallin (*p*-Methoxy-tetrahydrochinolin), noch auxochrome Gruppen enthalten, die zu dem Konjugens über die Benzolkerne hinweg in Beziehung treten können. Im übrigen nimmt die Tendenz zur Wärme-Spaltung mit der Kettenlänge zu. Sie erfährt bei den an sich relativ stabilen Furfurol-Derivaten (VII, $n = 0$) nur dann eine zusätzliche Steigerung, wenn R im Ammonium-Perichrom = H wird, weil in diesem Falle nicht Azomethin-Farbsalze VI, sondern β -Oxy-pyridiniumsalze (IX) entstehen. Darum ist es z. B. richtiger, für den bekanntlich oft durchzuführenden qualitativen und quantitativen (colorimetrischen) Nachweis des Furfurols nicht das wohl immer benützte Anilin, sondern ein aromatisches Cyclamin zu verwenden. Nach Versuchen von H. Niethammer¹⁶⁾ eignet sich hierfür besonders gut das einen sehr charakteristischen Farbstoff (s. w. u.) liefernde Dihydro- α -methyl-indol.

Auch die „Azomethin-Farbsalze“ VI sind zersetzlich — vor allem, wenn sie von sekundären Aminen derivieren —, aber nur in hydrolysierenden Lösungsmitteln. Das Amin spaltet sich leicht ab und reagiert dann zu einem kleinen Teil mit noch unzersetztem Azomethin-Salz unter Bildung des entsprechenden Farbstoffs VII. In den Lösungen liegen demnach komplizierte Gleichgewichte vor, in denen neben den Aldehyden VIII und den betreffenden Aminen auch die Farbstoffe VI und VII enthalten sind.

¹⁴⁾ B. 58, 2559 [1925].

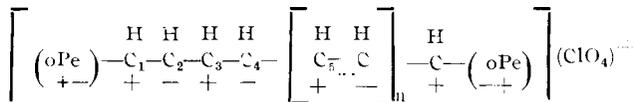
¹⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 193 [1913].

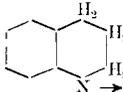
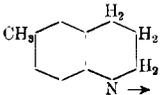
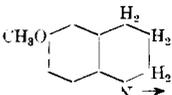
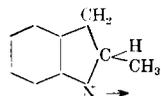
¹⁶⁾ H. Niethammer, Darstellung und Bestimmung der für die Konstitution der Kohlehydrate wichtigen Furan-Derivate; Diplom-Arbeit, Dresden 1927.

5. Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution.

Die oben hervorgehobene Zersetzlichkeit der Farbstoffe VII verhindert die Festlegung exakter Lichtabsorptionskurven; die Farbsalze können also lediglich durch ihre Absorptionsmaxima charakterisiert werden. Dagegen bekommt man für die furoiden Farbstoffe VI einwandfreie Kurven, vorausgesetzt, daß nicht-hydrolysierende Lösungsmittel, wie Acetanhydrid, verwendet werden¹⁷⁾.

Tabelle 1a. Farbstoffperchlorate der allgemeinen Formel:

Absorptionsmaxima in $m\mu$ und Farbe der alkohol. Lösung.

(oPe) ↓	Substituent am C-Atom 4 →	n = 0			n = 1		n = 2	
		R = H	R = OH	R = O.CO.CH ₃	R = OH	R = O.CO.CH ₃	R = OH	R = O.CO.CH ₃
		1. 450 orange-gelb	6. 485 orange-rot	11. 448 orange-gelb	16. 588 violett-blau	21. 562 blau-stich, rot	26. —	31. —
		2. 492 orange-rot	7. 522 violett-rot	12. 497 orange-rot	17. 631 blau	22. 599 rotstich, blau	27. ~730 gras-grün	32. ~700 blau-grün
		3. 497 orange-rot	8. 527 violett-rot	13. 502 orange-rot	18. 640 blau	23. 611 rotstich, blau	28. ~740 gras-grün	33. ~715 blau-grün
		4. 508 rot	9. 537 violett-rot	14. 515 rot	19. 650 blau	24. 623 reinblau	29. ~750 gras-grün	34. ~725 blau-grün
		5. 525 (489) blau-stich, rot	10. 557 (517) rot-violett	15. 529 (493) violett-rot	20. 657 (595) blau	25. 627 (574) blau	30. ~755 gras-grün	35. ~725 blau-grün

alkohol. Lösg.

aceton. Lösg.

¹⁷⁾ In nicht genügender Beachtung dieses Moments sind seinerzeit die im Journ. prakt. Chem. [2] 88, 205 [1912] abgebildeten Kurven aufgenommen worden; sie stellen ein Gemisch der in Frage kommenden Farbstoffe des Typus VI (und VII), n = 1, mit dem Aldehyd VIII (n = 1) und Thallin dar.

Wie die Tabelle 1b zeigt, verschieben sich bei den gleichartige streptostatisch gebundene Perichrome besitzenden Farbsalzen VII die Maxima im Einklang mit früheren Feststellungen¹⁸⁾, wonach einer Vinylengruppe ein positiver Effekt von rd. 100 m μ entspricht, der indessen bei Zunahme der Kettenlänge ein wenig abnimmt.

Tabelle 1b. Differenzen der Absorptionsmaxima in m μ der Farbstoffperchlorate der Tabelle 1a.

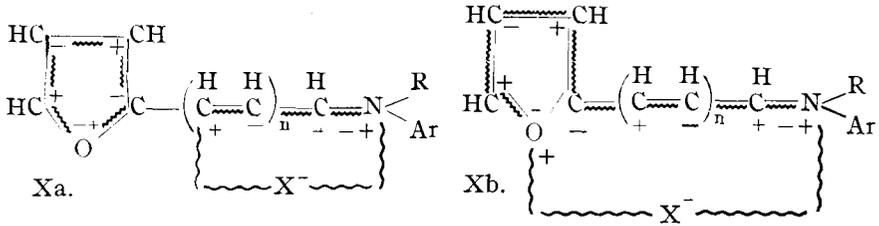
(oPe)	Substituent am C-Atom 4	n = 0			n = 1		n = 2	
		R=H	R=OH	R=O.CO.CH ₃	R=OH	R=O.CO.CH ₃	R=OH	R=O.CO.CH ₃
		35	→	114	?		→	
			37 ←		26 ←	→	?	←
		2 ←				?		→
			103		→			
		30	→	102	~ 99		→	
			25 ←		32 ←	→	~ 30 ←	
		5		→	→	~ 101		→
			109		→			
		30	→	109	~ 100		→	
			25 ←		29 ←	→	~ 25 ←	
		5		→	→	~ 104		→
			113		→			
		29	→	108	~ 100		→	
			22 ←		27 ←	→	~ 25 ←	
		7		→	→	~ 102		→
			113		→			
		32	→	98	~ 98		→	
			28 ←		30 ←	→	~ 30 ←	
		4		→	→	~ 98		→
			100		→			

Die Zahlen an den Pfeilen bedeuten die Differenzen der Absorptionsmaxima derjenigen Farbstoffe, in deren Rubriken der Pfeil beginnt und endet. Die Pfeilrichtung entspricht einer bathochromen Verschiebung.

Was dagegen die Heterocyclo-Polymethin-Farbstoffe VI angeht, so ist zunächst aus den Fig. 1 und 2 und aus Tabelle 2 im Vergleich mit den Tabellen 1a und 1b zu ersehen, daß bei ihnen die Haupt-Absorptionsbande, trotz gleicher Ausdehnung des Polymethin-Mesochroms, schon von vornherein lange nicht so weit positiv verschoben ist wie bei den entsprechenden Substanzen VII. Dies kann so erklärt werden, daß das cyclisch gebundene Oxonium-Perichrom eine wesentlich größere Tendenz hat, sowohl seine positive wie seine negative Ladung in den Ring des Furans einzugliedern

¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 13 [1926].

und dadurch ein selbständiges, kurzes, aus in sich zurücklaufenden Dipolen bestehendes (aromatisches) System zu bilden, als unter Einbeziehung des Anions das längste mögliche Konjunktions-System herbeizuführen. Mit anderen Worten: es wird bei verhältnismäßig vielen Farbstoff-Einzelmolekülen VI etwa der durch das Formelbild Xa versinnbildlichte, weniger ausgedehnte Chromo-Zustand bestehen, als ihn die Formel Xb zeigt.



Xa kann auch die — ebenfalls aus Tabelle 2 und den Figuren 1 und 2 abzulesende — Tatsache plausibel machen, daß in der Reihe VI mit fortschreitendem n zwar die Farbe immer noch beträchtlich in positivem Sinne

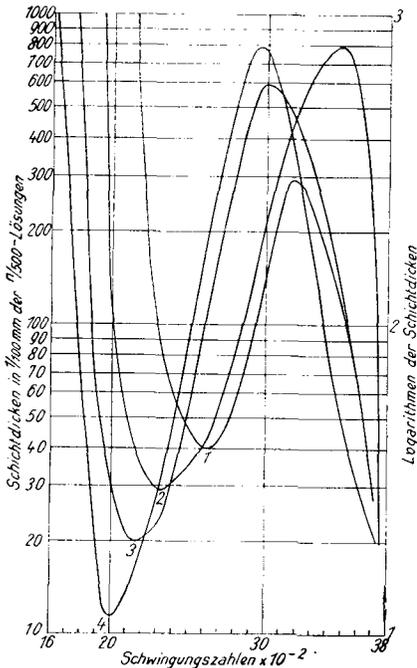


Fig. 1. Azomethinperchlorate aus *p*-Anisidin und

- | | |
|--|------------------|
| 1. Furfurol | A. M. 3800 A. E. |
| 2. α -strepto-Monovinylen-furol | A. M. 4300 A. E. |
| 3. α -strepto-Divinylen-furol | A. M. 4700 A. E. |
| 4. α -strepto-Trivinylen-furol | A. M. 5030 A. E. |

Lösungsmittel: Essigsäure-anhydrid

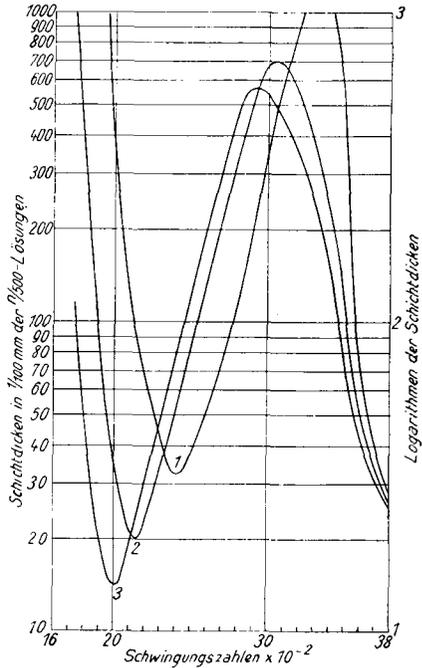


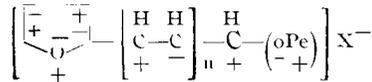
Fig. 2. Azomethinperchlorate aus Tetrahydro-*p*-toluchinolin und

- | | |
|--|------------------|
| 1. α -strepto-Monovinylen-furol | A. M. 4150 A. E. |
| 2. α -strepto-Divinylen-furol | A. M. 4600 A. E. |
| 3. α -strepto-Trivinylen-furol | A. M. 4950 A. E. |

Lösungsmittel: Essigsäure-anhydrid

abgewandelt wird, aber doch lange nicht so stark wie bei der Serie VII. Der Effekt beträgt in jenem Falle für den ersten eingefügten Vinylen-Dipol nur knapp 50 $m\mu$, um dann viel rascher als bei der Reihe VII abzunehmen. Vermutlich liegt es so, daß mit dem Längerwerden des streptostatistischen Mesochrom-Teils dem Anion X^- entsprechend mehr Möglichkeiten offenstehen, sich zwischen das Ammonium-Perichrom einerseits und ein positives C-Atom des kettenförmigen Molekül-Teils andererseits einzuschieben; d. h. die Kettenverlängerung kann sich nicht voll auswirken, weil kürzere Konjunktions-Systeme in zunehmenden Wettbewerb mit den längeren treten werden.

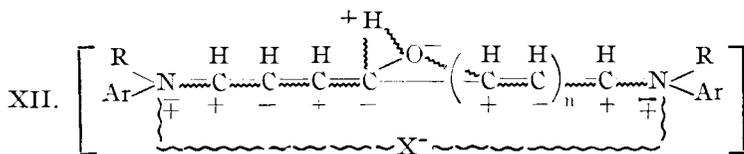
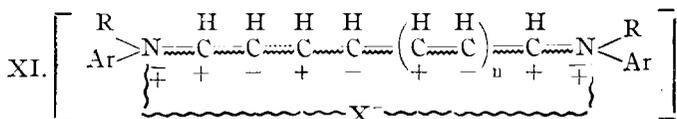
Tabelle 2: Azomethinperchlorate: Allgemeine Formel:

Absorptionsmaxima in $m\mu$ der Azomethinperchlorate

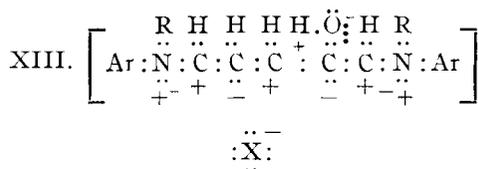
(oPe) γ	n = 0		n = 1		n = 2		n = 3		Lösungsmittel
	Furfur	Diff.	strepto-Mono-vinyl-fur	Diff.	strepto-Di-vinyl-fur	Diff.	strepto-Tri-vinyl-fur		
	—	—	410	40	450	—	?	—	
	380	50	430	40	470	33	503	in Essigsäureanhydrid	
	—	—	398	35	433	—	?	in Eisessig	
	—	—	410	30	440	—	?	in Eisessig	
	—	—	415	45	460	35	495	in Essigsäureanhydrid	
	—	—	420	40	460	—	?	in Eisessig	
	—	—	430	40	470	—	?	in Eisessig	

Besonders interessant ist die Rolle der „auxochromen“ Hydroxylgruppe im Mesochrom der Farbstoffe VII. Der von ihr herrührende bathochrome Effekt ergibt sich aus dem Vergleich mit den entsprechenden unsubstituierten strepto-Polymethin-Farbstoffen IIIb. Allerdings kann er nur für den speziellen Fall der Pentamethinfarbstoffe IIb und IIIb ($n=3$) festgestellt werden, da es zur Zeit noch nicht gelungen ist, die höheren Glieder von IIIb ($n=4, 5, \dots$) aufzubauen. Nach Tabelle 1b liegt der Wert des Effektes zwischen 25 und 35 $m\mu$ je nach der Kettenlänge und den besonderen

Perichromen; im Durchschnitt kann man ihn mit 30 $m\mu$ ansetzen. Im Rahmen der Konjunktions-Theorie, die die Farbvertiefung auf die wachsende Anzahl von konjugierten Dipolen innerhalb des Moleküls zurückführt, läßt sich das Zustandekommen des Effektes etwa folgendermaßen erklären: Während bei den am Mesochrom nicht substituierten Pentamethin-Farbstoffen und ihren Vinylen-Homologen das Haupt-Konjunktions-System nach XI zu formulieren ist, nimmt es im Falle der hydroxylierten Farbstoffe zwar nicht bei allen, aber sicherlich bei zahlreichen Einzelmolekülen die Gestalt XII an, deren Herausbildung aus der Tatsache folgt, daß die Hydroxylgruppe wegen ihrer gewinkelten Struktur Dipol-Charakter besitzt.



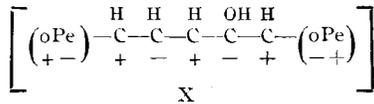
Elektronisch läßt sich dieser Zustand am Beispiel eines Pentamethin-Farbstoffes aus Furfurol durch das Bild XIII mit deformierter Elektronenhülle des Hydroxyl-Sauerstoffatoms illustrieren, worin das positiv geladene H nur durch ein Elektron des O an diesen gebunden erscheint, so wie es z. B. E. Müller¹⁹⁾ für andere Fälle dargetan hat.

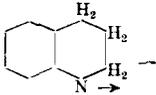
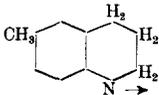
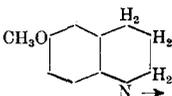
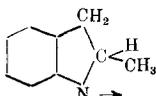


In diesem Zusammenhang sei einer weiteren, interessanten Farberscheinung gedacht, die ebenfalls unzweifelhaft mit dem Vorhandensein der freien Hydroxylgruppe zusammenhängt, nämlich eines zusätzlichen bathochromen Effektes von etwa 30 $m\mu$, der in Erscheinung tritt, wenn man die Furfurol-Farbstoffe aus sekundären Aminen (II, R = Alk, R' = Ar) mit konz. Alkalien oder Natriumaethylat in alkohol. Lösungen — am besten unter Kühlung — versetzt. Alkohol. Cyankalium bewirkt ähnliche Farbänderungen. Bei den höheren Vinylen-Homologen (VII, n = 1, 2, ...) zeigt sich die Erscheinung nicht. Die neu gebildeten, tiefenfarbigen Substanzen führen indessen nur ein ephemeres Dasein; unter Abklingen ihrer zunächst sehr starken, allgemeinen Absorption im langwelligen Teil des Spektrums treten die für sie charakteristischen neuen Banden für einige Augenblicke deutlich hervor, so daß sie gemessen werden können (vergl. Tab. 3), um schließlich mehr oder weniger rasch völlig zu verschwinden.

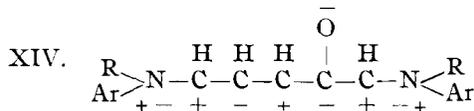
¹⁹⁾ E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **31**, 143 [1925].

Tabelle 3: Bathochrome Verschiebung der Absorptions-Maxima in μ beim Zusatz von Natriumäthylat zu den Lösungen der (unacylierten) Furfurol-Farbstoffe d. allg. Formel:

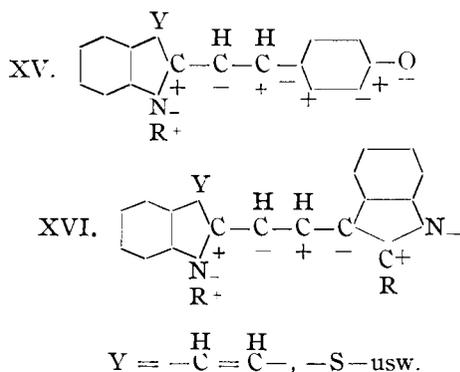


(oPe) ↓	A. M. des Furfurol-Farbstoff- perchlorats	Diff.	A. M. nach Zusatz von NaOC ₂ H ₅
	485	44	529
	522	35	557
	527	33	560
	537	27	564
	557 (517)	25 (65)	582

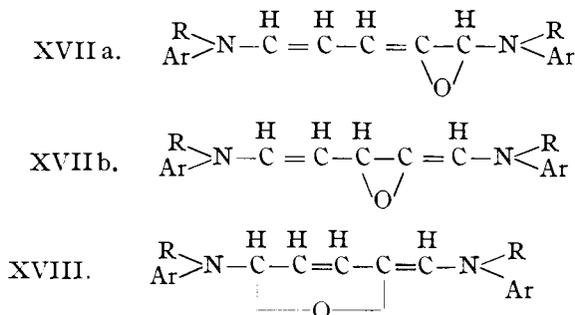
Im Reaktionsgemisch befinden sich dann in gelöstem resp. suspendiertem Zustand gelbe Substanzen. Diese Vorgänge ähneln sehr der Umlagerung echter Farbstoff-Basen in die zugehörigen ψ -Basen und sind zweifellos im Prinzip auch so zu deuten, was durch Leitfähigkeits-Messungen noch zu erhärten sein wird. Wahrscheinlich tritt das einseitig gebundene und darum positiv geladene Hydroxyl-Wasserstoffatom (vergl. XIII) mit den zugefügten Hydroxyl-Ionen als Wasser aus, wodurch das komplexe Gebilde XIV entsteht. Dieses muß, solange das am C-Atom 4 sitzende Sauerstoffatom seine negative Ladung trägt und dadurch als Konjungens fungieren kann, intensiv farbig sein.



Daß es gegenüber den Ausgangs-Salzen II stark bathochrom ist, kann zunächst einmal davon herrühren, daß die Wirkungssphäre dieses am Mesochrom fixierten Konjunktens sich nach beiden Seiten sehr weit auf die in den Perichromen enthaltenen Aryle erstrecken wird, zum anderen davon, daß noch längere Konjunktions-Systeme durch Gegeneinander-Schaltung derartiger Zwitter-Ionen hervorgerufen werden können, was sich nur durch perspektivische Bilder räumlicher Konjunktions-Systeme gut veranschaulichen läßt, so daß hier darauf verzichtet werden muß. Die Tatsache, daß aus bestimmten basischen Farbstoffen durch Alkali Zwitter-Ionen von stark vertiefter Farbe gebildet werden, läßt sich durch mancherlei sonstige Beispiele belegen, u. a. durch die „endo-halochromen“ Substanzen XV und XVI, über die in anderem Zusammenhange ausführlicher zu berichten sein wird.



Was das rasche Verschwinden der tieffarbigen Substanzen XIV angeht, so erklärt sich dies sehr einfach durch Übergang einer heteropolaren in eine homöopolare Bindung, wodurch — geradeso wie bei der ψ -Basen-Bildung — der Chromo-Zustand unterbrochen und die Farbe negativ verschoben wird. Da diese elektrische Neutralisation der negativ geladenen Oxogruppe in XIV entweder durch das benachbarte oder — wegen der günstigen sterischen Verhältnisse — auch durch das am anderen Ende des Mesochroms befindliche positiv geladene C-Atom erfolgen kann, so ergeben sich für die entstehenden gelben Substanzen die vielleicht im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehenden Formeln XVIIa bzw. b und XVIII, von denen die letzte größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Hiernach liegen in den Endprodukten der Alkali-Einwirkung die inneren Anhydride der normal zu erwartenden unbeständigen ψ -Basen der Farbstoffe II vor.



Man kann diese Substanzen in schön krystallisierter Form auch unmittelbar durch Kondensation von 2 Mol. sekundärem Amin (z. B. *p*-Methyl-tetrahydrochinolin) mit 1 Mol. Furfurol ohne Säure-Zugabe erhalten, wobei die zu erwartende Wasser-Abspaltung deutlich sichtbar wird. Mit Säuren liefern die Anhydride die *strepto*-Polymethin-Farbstoffe II zurück, worauf sich das Spiel wiederholen läßt.

6. O-Acyl-Derivate der Farbstoffe VII.

Daß die in den vorigen Kapiteln behandelten *strepto*-Polymethin-Farbstoffe VII wirklich eine aus dem Furanring herrührende freie Hydroxylgruppe enthalten, läßt sich noch besonders durch Acylierung beweisen, die natürlich — vor allem bei den höheren Gliedern der Reihe wegen der zunehmenden Zersetzlichkeit — nur unter Einhaltung bestimmter Kautelen zum Ziele führt. Man kann den Verschuß des Hydroxyls sowohl mit Säureanhydriden wie mit Säurechloriden — am besten unter Mitwirkung von Pyridin — herbeiführen. In vorliegender Arbeit werden meist Acetylderivate neben einem benzoilierten Produkt beschrieben. Die so gewonnene neue *strepto*-Polymethin-Polyade der allgemeinen Formel XIX darf nach verschiedenen Richtungen hin besonderes Interesse beanspruchen.

Zunächst einmal sind diese Farbstoffe durch den Verschuß der OH-Gruppe weitgehend gefeit gegen die so störende Rückverwandlung in die furoiden Azomethinsalze VI, so daß mit ihnen leicht ganz beständige — allerdings praktisch immer noch nicht hinreichend echte — Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle zu erzielen sind. Diese Beständigkeit gestattet ferner die Aufnahme exakter Absorptionskurven, wofür Fig. 3 ein Beispiel gibt, das wiederum das typische Bild einer vinylen-homologen Farbstoff-Familie zeigt.

Vergleicht man die Absorptions-Maxima dieser Familie an Hand der Tabelle 1b einerseits mit denen der entsprechenden nichtacylierten Farbstoffe VII, andererseits — soweit dies möglich ist — mit den Maximas der am Mesochrom überhaupt unsubstituierten Farbstoffe IIIb von gleicher Kettenlänge, so ergibt sich, daß die Hydroxylgruppe durch die Acylierung ihren Einfluß auf die Farbe fast vollständig eingebüßt hat, entsprechend der chemischen Inaktivität, die eine Ac.O-Gruppe gegenüber einem freien

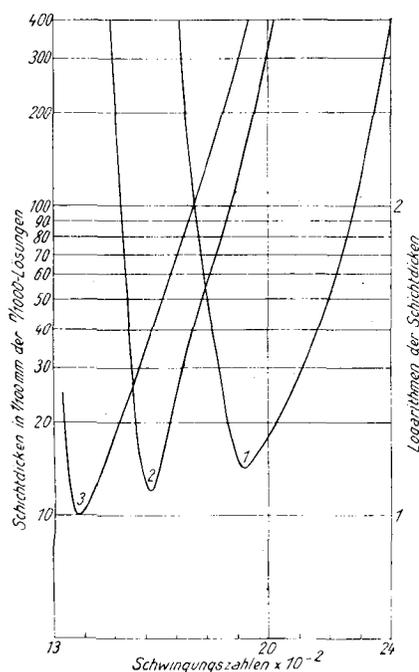


Fig. 3. Acetylierte Farbstoff-perchlorate aus Thallin und

1. Furfurol
2. α -strepto-Monovinyl-furol
3. α -strepto-Divinyl-furol

Lösungsmittel: Aceton

kann, wobei bei geeigneter Wahl der Komponenten Farbstoffe höherer Ordnung entstehen, die als Infrarot-Sensibilisatoren eine bisher nicht erreichte Wirksamkeit besitzen. Hierüber wird in einer nachfolgenden Publikation Näheres berichtet werden. Auch nach mehreren anderen Richtungen hin wird die Untersuchung fortgesetzt.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr.-Ing. W. Alt, der mich bei der Überprüfung zahlreicher früherer Feststellungen, bei der Ermittlung verschiedener Lichtabsorptionskurven und bei der Sichtung des umfangreichen Materials auf beste unterstützt hat, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Desgleichen danke ich der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Leverkusen für die freundliche Überlassung verschiedener Präparate, sowie Hrn. Privatdoz. Dr.-Ing. Boetius für die Ausführung einiger Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche.

1) Azomethinverbindungen.

Die Darstellung von „Azomethinperchloraten“ der Aldehyde (VIII) geschah in allen Fällen durch Zusammengeben der Komponenten Aldehyd, Base und Säure in äquimolekularem Verhältnis in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol. — Die Darstellung von Azomethinsalzen aus Furfurol und sekundären aromatischen Aminen gelang nicht. Es war jedoch möglich, durch Anlagerung von Überchlorsäure an die aus Furfurol und verschiedenen primären aromatischen Aminen entstehenden Schiffschen Basen Azomethinperchlorate zu erhalten. Je höher in der Reihe vinylen-homologer Aldehyde der angegebenen Formel der Wert von n ist, umso beständiger sind die zugehörigen Azomethinsalze. Für $n = 0$ (Furfurol) wurde bisher ein einziger Fall eines vollkommen rein darstellbaren, beständigen Azomethinsalzes ermittelt, des Azomethinperchlorats aus Furfurol und *p*-Anisidin. Dagegen gelang es, eine ganze Reihe der vom α -*strepto*-Monovinyl-furol²⁰⁾ und α -*strepto*-Divinyl-furol abzuleitenden Azomethinperchlorate rein darzustellen. Auch von dem in sehr geringer Menge zur Verfügung stehenden α -*strepto*-Trivinyl-furol wurden 2 Azomethinperchlorate gewonnen.

Die Azomethinperchlorate sind gut kristallisierende Körper. Die des α -*strepto*-Monovinyl-furols zeigen gelbe bis rote Oberflächenfarbe, die des α -*strepto*-Divinyl-furols rote bis bläulich-rote, die des α -*strepto*-Trivinyl-furols violette Oberflächenfarbe. Die Lösungsfarbe ist für die ersten orangegelb, für die zweiten orangefot, für die letzten tief rubinrot.

Azomethinverbindungen aus Furfurol (VI, $n = 0$).

Azomethinperchlorat aus Furfurol und *p*-Anisidin: Die Schiffsche Base aus *p*-Anisidin und Furfurol (schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 68⁰) wird in wenig absol. Alkohol gelöst und alkohol. Überchlorsäure

²⁰⁾ Die Azomethinperchlorate aus α -*strepto*-Monovinyl-furol und Monomethylanilin, Tetrahydro-*p*-toluchinolin und Thallin sind schon früher beschrieben worden; vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 88, 193.

(1.5 g 70-proz. Säure + 5 ccm Alkohol) in molekularem Verhältnis zugefügt. Aus Eisessig (unter Zusatz eines Tropfens HClO_4) gelbe Blättchen vom Schmp. 156^0 .

0.2520 g Subst.: 0.1197 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NCl}$ (301.55). Ber. Cl 11.76. Gef. Cl 11.75.

Azomethinverbindungen aus α -*strepto*-Monovinylen-furol
(VI, $n = 1$).

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Anilin: Orangefarbene Nadeln aus Eisessig; Schmp. 184^0 .

0.1301 g Subst.: 0.0627 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NCl}$ (297.56). Ber. Cl 11.92. Gef. Cl 11.92.

Schiffsche Base aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und *p*-Anisidin: Aldehyd und *p*-Anisidin (1 : 1 Mol) werden in wenig Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Abscheidung gelber Krystalle. Aus Benzin mit Tierkohle citronengelbe Nadeln vom Schmp. 70^0 .

0.2006 g Subst.: 10.9 ccm N (18^0 , 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (227.11). Ber. N 6.17. Gef. N 6.32.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und *p*-Anisidin: Darstellung aus der Schiffschen Base wie beim niedrigeren Homologen. Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 211^0 .

0.1594 g Subst.: 0.0690 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NCl}$ (327.58). Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.71.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Monomethyl-*p*-anisidin: Aus Eisessig gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 191^0 .

0.1414 g Subst.: 0.0588 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$ (341.59). Ber. Cl 10.38. Gef. Cl 10.29.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Tetrahydro-chinolin: Orangefarbene Nadeln aus Eisessig vom Zers.-Pkt. 177^0 .

0.1541 g Subst.: 0.0632 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCl}$ (337.59). Ber. Cl 10.50. Gef. Cl 10.15.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Dihydro- α -methylindol: Aus Eisessig braunrote Nadelbüschel vom Schmp. 223^0 .

0.1608 g Subst.: 0.0676 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCl}$ (337.59). Ber. Cl 10.50. Gef. Cl 10.40.

Azomethinverbindungen aus α -*strepto*-Divinylenfurol (VI, $n = 2$).

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Anilin: Aus Eisessig kupferrote Nadeln vom Zers.-Pkt. 167^0 .

0.1852 g Subst.: 0.0801 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NCl}$ (323.58). Ber. Cl 10.96. Gef. Cl 10.70.

Schiffsche Base aus α -*strepto*-Divinylen-furol und *p*-Anisidin: Aldehyd und *p*-Anisidin (1 : 1 Mol) in wenig Alkohol werden kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten ausfallende

Krystallbrei wird abgesaugt und aus Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 102°.

0.1946 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ (253.13). Ber. N 5.53. Gef. N 5.53.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und *p*-Anisidin: Darstellung aus der Schiffschen Base wie bei den niedrigeren Homologen. Aus Eisessig braunrote Nadeln vom Zers.-Pkt. 179°.

0.1714 g Sbst.: 0.6681 g $AgCl$.

$C_{16}H_{16}O_6NCl$ (353.60). Ber. Cl 10.03. Gef. Cl 9.83.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Monomethyl-anilin: Aus Eisessig hellrote, feine Nadelchen vom Schmp. 159°.

0.1761 g Sbst.: 0.0744 g $AgCl$.

$C_{16}H_{16}O_5NCl$ (337.59). Ber. Cl 10.50. Gef. Cl 10.45.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Monomethyl-*p*-anisidin: Aus Eisessig kupferrote Nadeln vom Zers.-Pkt. 180°.

0.1822 g Sbst.: 0.0713 g $AgCl$.

$C_{17}H_{18}O_6NCl$ (367.61). Ber. Cl 9.64. Gef. Cl 9.68.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Tetrahydro-chinolin: Aus Eisessig violette Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1874 g Sbst.: 0.0656 g $AgCl$.

$C_{18}H_{18}O_5NCl + C_2H_5.OH$ (409.66). Ber. Cl 8.65. Gef. Cl 8.66.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Tetrahydro-*p*-toluchinolin: Aus Eisessig violettrote Nadeln vom Schmp. 196°.

0.1644 g Sbst.: 0.0609 g $AgCl$.

$C_{19}H_{20}O_5NCl$ (377.63). Ber. Cl 9.39. Gef. Cl 9.16.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Thallin: Aus Eisessig kleine, dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 191°.

0.1755 g Sbst.: 0.0624 g $AgCl$.

$C_{19}H_{20}O_6NCl$ (393.63). Ber. Cl 9.01. Gef. Cl 8.80.

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Divinylen-furol und Dihydro- α -methylindol: Aus Eisessig violettrote Krystalle vom Schmp. 199°.

0.1926 g Sbst.: 0.0741 g $AgCl$.

$C_{18}H_{18}O_5NCl$ (363.61). Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.52.

Azomethinverbindungen aus α -*strepto*-Trivinylen-furol (VI, n = 3).

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Trivinylen-furol und *p*-Anisidin: Dunkelviolette Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 198° schmelzen (statt Analyse vergl. Fig. 1).

Azomethinperchlorat aus α -*strepto*-Trivinylen-furol und Tetrahydro-*p*-toluchinolin: Aus Eisessig dunkelviolette, verfilzte Nadeln vom Schmp. 189°.

4.363 mg Sbst.: 9.930 mg CO_2 , 2.180 mg H_2O .

$C_{21}H_{22}O_5NCl$ (403.64). Ber. C 62.43, H 5.49. Gef. C 62.07, H 5.59.

2) Darstellung der unacylierten Furfurol-Farbstoffe und ihrer Vinylen-Homologen.

Furfurol-Farbstoffe (VII, $n = 0$).

1 Mol Furfurol und 2 Mol sek. Amin werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit 1 Mol alkohol. Säure (Überchlorsäure, Bromwasserstoffsäure) versetzt. Das Farbstoffsalz fällt krystallinisch aus; es wird abgesaugt und aus Aceton oder Eisessig unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

Farbstoff Nr. 6 nach Tab. 1a: Aus Aceton mit Äther rotviolette Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer; Schmp. 104⁰.

0.1551 g Sbst.: 0.0553 g AgCl.

$C_{19}H_{21}O_5N_2Cl$ (392.64). Ber. Cl 9.03. Gef. Cl 8.82.

Farbstoff Nr. 7 nach Tab. 1a: Tiefviolettrote Nadeln vom Schmp. 159⁰.

0.1515 g Sbst.: 0.0499 g AgCl.

$C_{23}H_{25}O_5N_2Cl$ (444.68). Ber. Cl 7.97. Gef. Cl 8.15.

Farbstoff Nr. 8 nach Tab. 1a: Aus Alkohol violettrote Nadeln vom Schmp. 148⁰.

0.2020 g Sbst.: 0.0564 g AgCl.

$C_{25}H_{29}O_5N_2Cl + C_2H_5OH$ (518.76). Ber. Cl 6.83. Gef. Cl 6.91.

Farbstoff-Anhydrobase aus Furfurol und Tetrahydro-*p*-toluchinolin (XVIII bzw. XVII): Furfurol und Amin (1:2 Mol) in Alkohol werden 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1-tägigem Stehen bei 15–20⁰ hat sich ein gelbroter Krystallkuchen abgeschieden, der abgesaugt und aus Benzin umgelöst, gelbe Nadeln vom Schmp. 131⁰ bildet.

4.784 mg Sbst.: 14.090 mg CO₂, 3.260 mg H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 11.95 ccm N (22⁰, 755 mm).

$C_{25}H_{28}ON_2$ (372.24). Ber. C 80.59, H 7.58, N 7.53.

Gef. „ 80.32, „ 7.62, „ 7.71.

Farbstoff Nr. 9 nach Tab. 1a: Violette Krystalle von unbestimmtem Schmp.

4.359 mg Sbst.: 1.275 mg AgCl.

$C_{25}H_{29}O_7N_2Cl$ (504.71). Ber. Cl 7.03. Gef. Cl 7.23.

Farbstoff Nr. 10 nach Tab. 1a: Tiefviolette Nadeln mit starkem grünen Oberflächen-Schimmer. Schmp. 185⁰.

0.1496 g Sbst.: 0.0493 g AgCl.

$C_{23}H_{25}O_5N_2Cl$ (444.68). Ber. Cl 7.97. Gef. Cl 8.15.

Farbstoff-Anhydrobase aus Furfurol und Dihydro- α -methylindol (XVIII bzw. XVII): 1 Mol Furfurol und 2 Mole Amin in alkohol. Lösung werden 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird etwas Petroläther zugesetzt und stehen gelassen. Nach 2 Tagen haben sich gelbe Krystalle abgeschieden, die beim Umlösen aus Toluol gelbe Blättchen vom Schmp. 139⁰ liefern.

0.2050 g Sbst.: 14.6 ccm N (19⁰, 748 mm).

$C_{23}H_{24}ON_2$ (344.21). Ber. N 8.14. Gef. N 8.19.

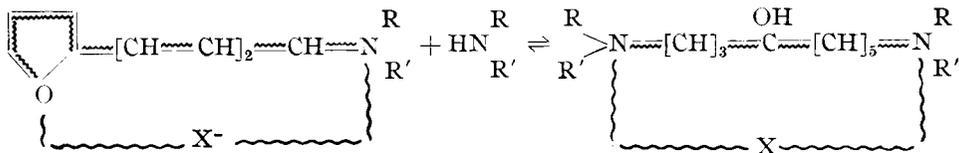
α -*strepto*-Monovinylen-furol-Farbstoffe (VII, $n = 1$).

Vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 88, 213 ff (1913).

α -*strepto*-Divinylen-furol-Farbstoffe (VII, $n = 2$).

Die Darstellung dieser sehr empfindlichen Farbstoffe gelingt nur, wenn das stöchiometrische Mengen-Verhältnis: 1 Mol Aldehyd: 1 Mol Säure ganz

genau eingehalten wird. Säure-Überschuß führt zur Bildung der Azomethinverbindung. Vom sekundären Amin wird ein bedeutender Überschuß verwendet, der das Gleichgewicht zwischen Azomethinkörper und Farbstoff zugunsten der aufgespaltenen Verbindung verschiebt.



Als Lösungsmittel eignet sich Aceton, in dem die α -strepto-Divinylen-furof-Farbstoffe ziemlich beständig sind. Ihre Zersetzlichkeit steigt wie die der niedrigeren Vinylen-Homologen mit der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels.

Die Gewinnung des α -strepto-Divinylen-furof-Farbstoffs aus Monomethyl-anilin gelang nicht. Beim Zutropfen von 1 Mol acetonischer Überchlorsäure zu einer auf -20° abgekühlten Lösung von 1 Mol Aldehyd und 5 Mol Monomethyl-anilin in Aceton trat zwar die zu erwartende Grünfärbung auf, aber das Farbstoffperchlorat krystallisierte nicht aus. Beim Stehen über Nacht bei 0° schied sich das Azomethinperchlorat in verunreinigter Form ab. — Dagegen wurde die Darstellung einiger α -strepto-Divinylen-furof-Farbstoffe aus sekundären aromatisch-cyclischen Aminen mit Erfolg in der hier angegebenen Weise durchgeführt:

1 Mol Aldehyd wurde in der 30-fachen Menge Aceton gelöst, 5 Mole Amin zugefügt, im Eis-Kochsalz-Gemisch auf -20° gekühlt und 1 Mol gekühlte acetonische Überchlorsäure zugetropft. Nach wenigen Minuten setzt Krystall-Abscheidung ein, die durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt wird. Nach 1—2 stdg. Stehen im Kältegemisch ist das Farbstoffperchlorat nahezu quantitativ auskrystallisiert; es wird abgesaugt, mit wenig kaltem Aceton und viel kaltem Äther gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. In reinem, trockenem Zustande sind auch die unacylierten Farbstoffperchlorate jahrelang haltbar.

Farbstoff Nr. 27 nach Tab. 1a: Stark verfilzte, grüne Krystalle vom Schmp. 141° .

0.1773 g Sbst.: 0.0503 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (496.71). Ber. Cl 7.14. Gef. Cl 7.02.

Farbstoff No. 28 nach Tab. 1a: Grüne, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 139° .

0.2475 g Sbst.: 0.0665 g AgCl.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (524.74). Ber. Cl 6.76. Gef. Cl 6.65.

Farbstoff Nr. 29 nach Tab. 1a: Grasgrüne, lange Prismen vom Schmp. 119° .

0.1284 g Sbst.: 0.0314 g AgCl.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (574.76). Ber. Cl 6.17. Gef. Cl 6.05.

Farbstoff Nr. 30 nach Tab. 1a: Grüne, mikroskopische Blättchen vom Schmp. 149° .

0.2566 g Sbst.: 0.0729 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (496.71). Ber. Cl 7.14. Gef. Cl 7.03.

3) Die Acylierung der Furfurol-Farbstoffe und ihrer Vinylen-Homologen.

Zur Acylierung der freien Hydroxylgruppe an der *strepto*-Polymethinkette der Furfurol-Farbstoffe aus sekundären Aminen und ihrer Vinylen-Homologen sind 3 Verfahren ausgearbeitet worden: I) Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in der Wärme; II) Acetylierung mit Acetylchlorid in der Kälte (ausnahmsweise in der Wärme); III) Acetylierung (bzw. Benzoylierung) mit Essigsäure-anhydrid oder Acetylchlorid (bzw. Benzoylchlorid) in pyridinischer Lösung unter guter Kühlung. Zur Acetylierung nach dem ersten Verfahren wird der Furfurol-Farbstoff mit der zur Lösung notwendigen Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1 Stde., in deren Verlauf sich die hypsochrome Farbverschiebung vollzieht, die mit dem Verschuß der Hydroxylgruppe einhergeht, ist die Reaktion beendet. Der acetylierte Farbstoff scheidet sich beim Erkalten der Reaktionslösung krystallinisch ab oder wird durch vorsichtigen Äther-Zusatz ausgefällt. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid sind die acetylierten Furfurol-Farbstoffe analysenrein. — Zur Acetylierung nach dem zweiten Verfahren wird der Furfurol-Farbstoff in kaltem Acetylchlorid aufgelöst und die Lösung entweder über Nacht sich selbst überlassen oder auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Der Fortschritt der Acetylierung läßt sich auch hier an dem hypsochromen Effekt verfolgen. Der acetylierte Farbstoff wird mit Äther ausgefällt und aus Essigsäure-anhydrid — wenn notwendig unter Zuhilfenahme von Äther — umkrystallisiert oder umgefällt. Auch durch Ausgießen in mit NaClO_4 gesättigtes Eiswasser, dem etwas HClO_4 zugesetzt ist, lassen sich die Farbstoffperchlorate krystallinisch ausfällen.

α -*strepto*-Monovinyl- und -Divinyl-furol-Farbstoffe aus sekundären Aminen lassen sich nach diesen beiden Verfahren nicht oder nur mit sehr schlechten Ausbeuten acetylieren. Auch für verschiedene Furfurol-Farbstoffe sind die bisher genannten Verfahren ungeeignet. In solchen Fällen ist es ratsam, schon für die Furfurol-Farbstoffe das oben erwähnte dritte Verfahren heranzuziehen, das bei den α -*strepto*-Monovinyl- und -Divinyl-furol-Farbstoffen allein zum Ziel führt.

Bei der Acetylierung von Furfurol- und α -*strepto*-Monovinyl-furol-Farbstoffen genügt Kühlung mit einem guten Eis-Kochsalz-Gemisch. 1 Tl. Farbstoff wird seiner Löslichkeit entsprechend in 10–20 Tln. reinem Pyridin von -15° durch Umschütteln zur Lösung gebracht, worauf man Essigsäure-anhydrid oder Acetylchlorid zusetzt. In vielen Fällen genügt die stöchiometrische Menge des Acylierungsmittels, aber ein Überschuß schadet nichts. Bei Benzoylierungen empfiehlt es sich allerdings, die berechnete Menge Benzoylchlorid langsam zutropfen zu lassen.

Die Acylierung verläuft bei den einzelnen Farbstoffen verschieden rasch, dauert aber in keinem Falle länger als 1 Stde. Den besten Anhaltspunkt zur Beurteilung des Fortschritts der Reaktion bietet die meist sehr auffällige hypsochrome Farbverschiebung (z. B. von blau nach rotviolett). Nach Beendigung der Reaktion wird die pyridinische Farbstoff-Lösung in Eiswasser gegossen, das soviel Säure enthält, daß auch nach der Neutralisierung des Pyridins saure Reaktion erhalten bleibt. Man wählt zweckmäßig diejenige Säure, die dem Anion des Farbstoffs entspricht. Die acetylierten Farbstoffe fallen in krystallinischer Form aus; zur Vervollständigung der

Abscheidung kann ausgesalzen werden. Die acylierten Furfurol-Farbstoffe werden aus Essigsäure-anhydrid oder Aceton, die acetylierten *strepto*-Mono-vinylen-furol-Farbstoffe aus Aceton, Methanol oder Äthanol unter Zuhilfenahme von Äther umkrystallisiert.

Die Acetylierung der α -*strepto*-Divinylen-furol-Farbstoffe aus sekundären cyclischen Aminien läßt sich folgendermaßen verwirklichen: 1 Tl. Farbstoffperchlorat wird unter Kühlung mit Kohlensäure-Schnee in 30 Tln. Pyridin mit 2 Tln. Essigsäure-anhydrid behandelt. Bevor noch der unacetylierte Farbstoff vollkommen in Lösung gegangen ist, beginnt bereits die Abscheidung des krystallisierten Acetylprodukts, die durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man den Reaktionskolben aus dem Kohlensäure-Schnee und läßt die Temperatur im Innern auf -10° steigen, damit die Acetylierung rascher vor sich geht. Der hypochrome Farbumschlag geht bei den *strepto*-Divinylen-furol-Farbstoffen von grasgrün auf malachitgrün. Nach $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stde. ist die Reaktion beendet; das acetylierte Farbstoffperchlorat hat sich bereits zum großen Teil in krystallinischer Form abgeschieden. Es wird rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Aceton und viel Äther gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. Aus der Mutterlauge fällt man mit Äther eine zweite Fraktion. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Aus Eisessig oder Aceton und Äther lassen sich die Farbstoffe umkrystallisieren.

Sämtliche acylierten Furfurol-, *strepto*-Mono- und Divinylen-furol-Farbstoffe sind in gut getrocknetem Zustande unbegrenzt haltbar. Ihre Reindarstellung gelingt verhältnismäßig leicht, da sie ausgezeichnet krystallisieren.

Acylierte Furfurol-Farbstoffe (XIX, $n = 0$).

Farbstoff Nr. 11 nach Tab. 1a: Acetylierung nach Verfahren I oder II. Aus Essigsäure-anhydrid zerfressene Prismen vom Zers.-Pkt 168° . Ausfärbung auf tannierter Baumwolle orangegelb.

0.1009 g Sbst.: 0.2139 g CO_2 , 0.0461 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ (434.66). Ber. C 57.97, H 5.33. Gef. C 57.82, H 5.11.

Farbstoff Nr. 12 nach Tab. 1a: Acetylierung nach I oder II. Aus Essigsäure-anhydrid dunkelrote Prismen von grüner Oberflächenfarbe. Zers.-Pkt. 142° . Ausfärbung auf tannierter Baumwolle scharlachrot, auf Seide orangerot.

0.0481 g Sbst.: 0.0143 g AgCl.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ (486.69). Ber. Cl 7.29. Gef. Cl 7.35.

Farbstoff Nr. 13 nach Tab. 1a: Acetylierung nach II. Aus Essigsäure-anhydrid rote Nadeln mit schwach blauem Oberflächenschimmer. Ohne deutlichen Schmelzpunkt. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle scharlachrot.

0.0833 g Sbst.: 0.0232 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ (514.72). Ber. Cl 6.89. Gef. Cl 6.89.

Farbstoff Nr. 14 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Aus Essigsäure-anhydrid rotviolette Krystalle ohne deutlichen Schmelzpunkt. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Seide rot.

0.1356 g Sbst.: 0.0361 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ (546.72). Ber. Cl 6.49. Gef. Cl 6.59.

Farbstoff Nr. 15 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Aus Essigsäure-anhydrid mit Äther rotviolette Prismen mit schwach grünem Oberflächenschimmer. Ohne deutlichen Schmelzpunkt. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Seide intensiv rot.

0.0740 g Sbst.: 0.0221 g AgCl.

$C_{25}H_{27}O_6N_2Cl$ (486.69). Ber. Cl 7.29. Gef. Cl 7.39.

Acylierte α -*strepto*-Monovinylen-furol-Farbstoffe (XIX, $n = 1$).

Farbstoff Nr. 21 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Violettes Krystallpulver, Zers.-Pkt. 108^o, Ausfärbung auf tannierter Baumwolle blauviolett, auf Seide rotviolett.

0.1236 g Sbst.: 0.0382 g AgCl.

$C_{23}H_{25}O_6N_2Cl$ (460.68). Ber. Cl 7.70. Gef. Cl 7.65.

Acetyliertes Farbstoffperchlorat aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Monoäthyl-anilin: Acetylierung nach III. Rotstichig blaue Nadeln, Schmp. 170^o. Absorptionsmaximum in Alkohol 555 $m\mu$; alkohol. Lösung rot, tannierte Baumwolle wird violett angefärbt.

0.0758 g Sbst.: 0.0231 g AgCl.

$C_{25}H_{29}O_6N_2Cl$ (488.71). Ber. Cl 7.26. Gef. Cl 7.54.

Farbstoff Nr. 22 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Blauviolette Nadelchen, Zers.-Pkt. 181^o. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle blau.

0.1012 g Sbst.: 0.0280 g AgCl.

$C_{27}H_{29}O_6N_2Cl$ (512.70). Ber. Cl 6.92. Gef. Cl 6.84

Benzoyliertes Farbstoffchlorid aus α -*strepto*-Monovinylen-furol und Tetrahydro-chinolin: Benzoylierung nach III. Rote, verfilzte Nadeln ohne deutlichen Schmp.. Absorptionsmaximum in Alkohol 599 $m\mu$; alkohol. Lösung blauviolett. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle blau.

0.0879 g Sbst.: 0.0255 g AgCl.

$C_{32}H_{31}O_2N_2Cl$ (510.72). Ber. Cl 6.94. Gef. Cl 7.18.

Farbstoff Nr. 24 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Aus Methanol lange, dunkle Nadeln. Zers.-Pkt. 196^o. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Seide blau.

0.1016 g Sbst.: 0.0247 g AgCl.

$C_{29}H_{33}O_6N_2Cl$ (572.73). Ber. Cl 6.19. Gef. Cl 6.01.

Farbstoff Nr. 25 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Aus Methanol + Äther feine, violette Nadelchen von grüner Oberflächenfarbe. Zers.-Pkt. über 200^o. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle und Seide blau.

0.0679 g Sbst.: 0.0192 g AgCl.

$C_{27}H_{29}O_6N_2Cl$ (512.71). Ber. Cl 6.92. Gef. Cl 6.99.

Acylierte α -*strepto*-Divinylen-furol-Farbstoffe (XIX, $n = 2$).

Farbstoff Nr. 32 nach Tab. 1a. Acetylierung nach III. Kleine, metallisch grüne Nadeln; Schmp. 175^o; Ausfärbung auf tannierter Baumwolle schmutzigrün.

0.0544 g Sbst.: 0.0141 g AgCl.

$C_{29}H_{31}O_6N_2Cl$ (538.72). Ber. Cl 6.58. Gef. Cl 6.41.

Farbstoff Nr. 34 nach Tab. Ia (Formel V): Acetylierung nach III. Aus Eisessig grüne Nadelbüschel; Schmp. 174°. Ausfärbung auf Seide blaugrün.

0.1023 g Sbst.: 0.0246 g AgCl.

$C_{31}H_{35}O_8N_2Cl$ (598.75). Ber. Cl 5.92. Gef. Cl 5.95.

Farbstoff Nr. 35 nach Tab. Ia: Acetylierung nach III. Aus Eisessig dunkle, verfilzte Nadeln und hellgrüne, derbe Rhomboeder. Bei längerem Stehen gehen die Nadeln in die Rhomboeder über. Schmp. 185°. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle blaugrün und gut haltbar.

3.928 mg Sbst.: 9.145 mg CO_2 , 2.023 mg H_2O .

$C_{29}H_{31}O_6N_2Cl$ (538.7). Ber. C 64.6, H 5.80. Gef. C 63.5, H 5.76.

249. G. Lindau und G. Salomon: Zur Bestimmung der Haftfestigkeit adsorbierter Moleküle in der Grenzfläche fest/flüssig.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Lingner-Werke A.-G., Dresden u. d. Organischen Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 16. Juni 1934.)

Die Geschwindigkeit der Adsorption eines Stoffes aus verdünnter Lösung an eine feste Grenzfläche ist häufig untersucht worden¹⁾. Im allgemeinen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht an leicht zugänglichen Oberflächen rasch, d. h. in der Größenordnung von Sekunden oder Minuten, ein. Dabei ist in der Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption kein Unterschied²⁾. In solchen Fällen handelt es sich stets um die Erreichung von Gleichgewichten, d. h. um Systeme, in denen ein anfangs vorhandenes Konzentrationsgefälle ausgeglichen wird.

Dagegen wurde das folgende Problem unseres Wissens bisher experimentell noch nicht untersucht: Wie häufig tritt im Adsorptionsgleichgewicht ein Molekül aus der Adsorptionsschicht in die Lösung über und umgekehrt? Ein Konzentrationsgefälle besteht hier nicht. — Die beiden erörterten Vorgänge sind einer freien Diffusion unter einem Konzentrationsgefälle und der Selbstdiffusion in einem ausgeglichenen System völlig vergleichbar.

Die Kenntnis der „Wechselzahl“ adsorbierter Moleküle ist für das Adsorptionsgleichgewicht selbst ohne Belang, dagegen ist sie von entscheidender Bedeutung bei der Analyse des Verlaufs heterogener Reaktionen³⁾. Sie ist sicher sehr gering in Systemen, bei denen zwischen Adsorbens und Adsorptiv spezifische Bindungen auftreten. Es sei an die schönen Versuche von Kautsky⁴⁾ erinnert, der nachweisen konnte, daß gewisse Farbstoffe an Silica-Gel völlig unbeweglich gebunden sind. Andererseits ist bei unspezifischer Adsorption eine große Wechselzahl zu erwarten. Die neuerdings zur Trennung komplizierter natürlicher Stoffgemische häufig verwendete

¹⁾ vergl. H. Freundlich, Capillarchemie, IV. Aufl., Bd. 1, S. 240ff.

²⁾ l. c. 1) S. 247.

³⁾ z. B. bei der von Freundlich u. Salomon (Ztschr. physikal. Chem. (A) 166, 179 [1933]; Helv. chim. Acta 17, 88 [1934]) untersuchten Reaktion.

⁴⁾ Kautsky, B. 64, 2053, 2446 [1931].