

64 g Sauerstoff nur 666 g Tetraose oxydativ zerstören. 1 mg Sauerstoff würde nur 10 mg Tetraose oxydativ abbauen können, während durch diese Sauerstoffmenge 7.5 g Cellulose in ein Produkt vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad verwandelt werden. Läßt man 1 mg Sauerstoff auf 7.5 g Tetraose einwirken, so werden dadurch nur 0.13% der Tetraosemoleküle oxydativ abgebaut. Die entstandenen Abbauprodukte würden nur eine geringfügige Verunreinigung der Tetraose darstellen, die ihre physikalischen Eigenschaften nicht beeinflussen. Diese Verunreinigung wäre überdies durch Umkrystallisieren leicht zu entfernen. So würde man dem oxydativen Abbau des niedermolekularen Stoffes durch eine solch geringe Menge Sauerstoff kaum eine Beachtung schenken, während die Cellulose durch die gleiche Menge Sauerstoff weitgehend verändert wird.

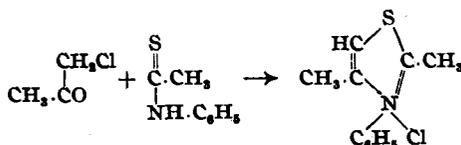
Da sehr geringe Sauerstoffmengen notwendig sind, um Cellulose weitgehend abzubauen, entsteht schließlich die Frage, warum bei den mannigfaltigen Bleichprozessen, denen Baumwolle und Zellstoffe unterworfen werden, diese nicht viel mehr geschädigt werden. Der Grund dafür, daß man Bleichprozesse durchführen kann, ohne Cellulose stark abzubauen, liegt darin, daß Nebenprodukte, die man durch Bleichen entfernen will, noch viel leichter oxydiert werden als die Cellulose selbst. Es ist aber bekannt, daß bei unvorsichtiger Bleiche starke Faserschädigungen eintreten, die mit einem starken Abbau der Cellulose zusammenhängen<sup>18)</sup>. Die Mengen Oxydationsmittel, die notwendig sind, um Faserzellulosen von einem bestimmten Polymerisationsgrad auf die Hälfte abzubauen, sollen noch bestimmt werden, da die Beantwortung dieser Frage für die Beurteilung der Bleichprozesse von Bedeutung ist.

### 379. Johannes Götze: *Optisch aktive Cyaninfarbstoffe.*

[Aus d. wissenschaftl. Laboratorien d. Firma Otto Perutz, München.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1938.)

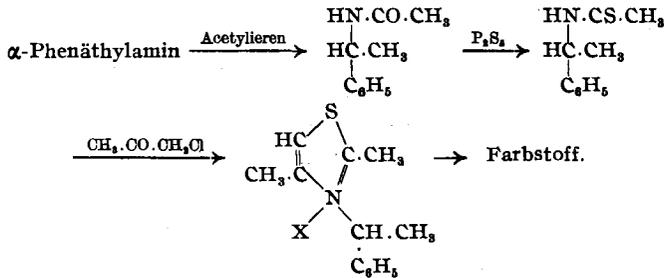
Cyaninfarbstoffe können an den verschiedensten Stellen des Moleküls asymmetrische Kohlenstoffatome tragen. Schon vor längerer Zeit wurden Indocarbocyanin-*ms*-tartrat und Indocarbocyanin-*l*-tartrat in einer inzwischen zurückgezogenen Patentanmeldung genannt. Viel interessanter war es aber, Cyaninfarbstoffe darzustellen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Farbstoff-Kation besitzen. Es gibt hierzu zahlreiche Möglichkeiten. Recht einfach erschien ein durch die Arbeiten von Todd, Bergel und Karimullah<sup>1)</sup> vorgezeichneter Weg. Diese Autoren fanden, daß man glatt zu *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-thiazoliumsalzen kommt, wenn man z. B. Chloraceton mit einem *N*-substituierten Thioacetamid umsetzt:



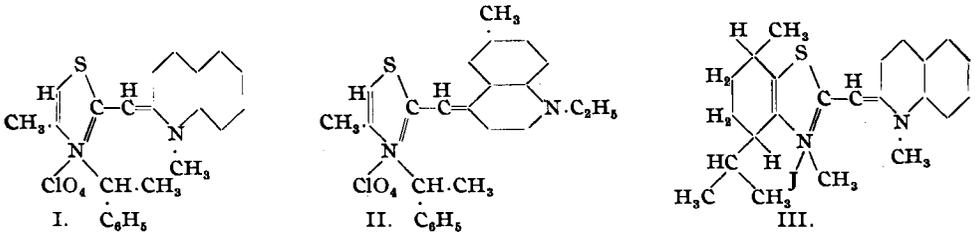
<sup>18)</sup> Über die Größe des Abbaus der Cellulose durch Behandeln mit Oxydationsmitteln vergl. H. Staudinger u. I. Jurisch, *Papierfabrikant* **35**, 459 [1937].

<sup>1)</sup> B. **69**, 217 [1936].

Es gelang nun, folgende analoge Synthese durchzuführen:



Bei Anwendung von optisch aktivem Phenäthylamin waren also optisch aktive Thiazoliumsalse zu erhalten, und aus ihnen konnte durch Kondensation mit 2-Jod-chinolin-jodmethylat das aktive Pseudocyanin I ([1-Methyl-chinolin-(2)]-[3- $\alpha$ -phenäthyl-4-methyl-thiazol-(2)]-methincyaninperchlorat), durch Kondensation mit *p*-Toluchinolin-jod-äthylat das aktive Isocyanin II ([1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-[3- $\alpha$ -phenäthyl-4-methyl-thiazol-(2)]-methincyaninperchlorat) dargestellt werden.



Der Farbstoff I, erhalten aus einem quartären Salz mit der Drehung  $[\alpha]_D: -68^\circ$ , zeigte  $[\alpha]_D: +1500^\circ$ , der Farbstoff II, hergestellt aus einem quartären Salz von der Drehung  $[\alpha]_D: +62^\circ$ , ergab  $[\alpha]_D: -1800^\circ$ .

Solche außerordentlich hohe Drehwerte treten aber nur dann auf, wenn sich das asymmetrische Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zum Haupt-Konjunktionssystem befindet. So konnte bei einem Pseudocyanin der Formel III keine derartig hohe Drehung gefunden werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Die Spaltung des Phenäthylamins nach Wegler und Frank<sup>2)</sup> ergab in brauchbarer Ausbeute nur Basen von der Drehung  $[\alpha]_D: -33^\circ$  und  $+29^\circ$  in alkoholischer Lösung. Die Autoren selbst geben  $[\alpha]_D: \pm 38^\circ$  an. Dieser Wert bezieht sich vielleicht auf die Base ohne Lösungsmittel. Reihlen und Flohr finden  $[\alpha]_D: \pm 29^\circ$ <sup>3)</sup>.

Acetyl-phenäthylamin: 15 g Phenäthylamin werden mit 75 g Eisessig und 13 g Essigsäureanhydrid 16 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck werden Essigsäure und Anhydrid entfernt, die Acetylverbindung wird bei  $175^\circ/12$  mm destilliert und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Ausb. 15 g. Schmp. der Racemform  $79^\circ$ , der aktiven Formen 101—102°.

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 273, 408 [1935].

<sup>3)</sup> B. 69, 328 [1936].

0.1796 g Sbst.: 14.25 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{10}H_{13}ON$  (163.1). Ber. N 8.58. Gef. N 8.67.

0.115 g Sbst. in 6.5 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $-3.0^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-170^\circ$ .

0.280 g Sbst. in 6 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $+7.0^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+150^\circ$ .

*N*-Phenäthyl-2,4-dimethyl-thiazolium-perchlorat: 20 g Acetyl-phenäthylamin und 12 g feinpulverisiertes Phosphor-penta-sulfid werden gut gemischt und 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Schmelze gibt man 150 ccm warmen Alkohol, läßt abkühlen, filtriert und versetzt reichlich mit verd. Natronlauge. Am andern Tag neutralisiert man nach Entfernung ausgeschiedener Verunreinigungen mit verd. Schwefelsäure. Das abgeschiedene Öl nimmt man in Äther auf und trocknet mit Natriumsulfat. Als Äther-Rest bleiben 7 g eines schwerflüssigen gelben Öls. Man erwärmt sie mit 3.5 g Monochloraceton  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf dem Wasserbad, gibt 200 ccm heißes Wasser zu, kocht mit Tierkohle und filtriert. Durch Zusatz von 10 ccm konz. Natriumperchlorat-Lösung fallen glänzende Blättchen des inaktiven Thiazol-perchlorats aus; die aktiven Perchlorate sind anfangs ölig, erstarren aber bald. Man krystallisiert aus Alkohol um. Schmp.: Racemform 172°, akt. Form. 162°.

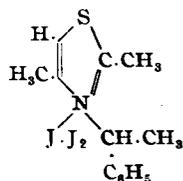
0.1783 g Sbst.: 7.25 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{13}H_{16}O_4NClS$  (317.7). Ber. N 4.40. Gef. N 4.56.

0.053 g Perchlorat in 6 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $-0.6^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-68^\circ$ .

0.073 g Perchlorat in 6 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $+0.75^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+62^\circ$ .

Ein Versuch zur Darstellung des Thiazoliumjodids schlug fehl. Auf Zusatz von KJ zu einer Lösung des Chlorids entstand ein dunkler Niederschlag, der beim Anreiben mit Alkohol krystallin wurde. Das Produkt schmolz bei 92°, war nicht mehr zur Farbstoffbildung fähig und erwies sich als Polyjodid nebenstehender Formel.



0.2810 g Sbst.: 0.3290 g AgJ, 0.1077 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2222 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{13}H_{16}NJ_3S$  (599). Ber. J 63.6, S 5.4, N 2.3. Gef. J 63.3, S 5.3, N 2.4.

Pseudocyanin I: Ein Gemisch von 1 g des Thiazoliumperchlorats, 1.3 g 2-Jod-chinolin-jodmethylat, 20 ccm Propylalkohol und 1 ccm Triäthylamin<sup>4)</sup> wird 25 Min. gekocht und heiß filtriert. Der Farbstoff scheidet sich manchmal ölig aus, wird aber beim Anreiben mit Alkohol fest; aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert: Absorpt.-Max. 480 m $\mu$ . Schmp. der Racemform 172°, des aktiven Farbstoffs 166°.

0.0890 g Sbst.: 5.05 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{23}H_{23}O_4N_2ClS$  (458.7). Ber. N 6.11. Gef. N 6.18.

0.0021 g Farbstoff (aus Thiazoliumsalz  $[\alpha]_D$ :  $-68^\circ$ ) in 6.5 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $+0.5^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $+1500^\circ$ .  $[M]_D$ :  $+6800^\circ$ .

Isocyanin II: 1 g Thiazoliumperchlorat  $[\alpha]_D$ :  $+62^\circ$ , 1.9 g *p*-Tolu-chinolin-jodäthylat und 0.18 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Alkohol werden 15 Min. gekocht. Der beim Erkalten ausgeschiedene Farbstoff wird aus Alkohol umkrystallisiert. Absorptions-Max. 511 m $\mu$ . Schmp. 200°.

0.0020 g Farbstoff (aus Thiazoliumsalz  $[\alpha]_D$ :  $+62^\circ$ ) in 6 ccm Alkohol (1 dm)  $\alpha_D$ :  $-0.6^\circ$ .  $[\alpha]_D$ :  $-1800^\circ$ .  $[M]_D$ :  $-8700^\circ$ .

<sup>4)</sup> Franz. Pat. 757813.