

essigester mit Petroläther extrahiert und der Rückstand aus Wasser + Alkohol (10:1) umkristallisiert. Kurze, weiße, seidige Nadeln vom Schmp. 138°; Ausb. 2.7 g (73% d.Th.).

$C_{11}H_{12}O_2NCl_2Br$ (341.0) Ber. N 4.11 Gef. N 4.15

„*d,l*-*N*-Dichloracetyl-*p*-nitro-phenyl-alaninol“, 2-[Dichloracetyl-amino]-3-[*p*-nitro-phenyl]-propanol-(1) (XIII): Man versetzt eine Lösung von 1 g „*p*-Nitro-phenyl-alaninol“ (VIII) in 6 ccm absol. Alkohol mit 2 g Dichloressigsäure-äthylester und läßt 3 Tage im Dunkeln stehen. Aufarbeitung wie oben unter XII. Weiße, seidige Nadeln vom Schmp. 154–156° (aus H_2O mit Tierkohle); Ausb. 1.2 g (76.5% d.Th.).

$C_{11}H_{12}O_4N_2Cl_2$ (307.1) Ber. N 9.12 Gef. N 9.46

„*l*-3.5-Dibrom-*N*-dichloracetyl-tyrosinol“, 2-[Dichloracetyl-amino]-3-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propanol-(1) (XV): 2 g „Dibrom-tyrosinol“ (X) werden mit 8 ccm absol. Äthanol und 1 g Dichloressigester versetzt und wie oben unter XII aufgearbeitet. Weiße Schuppen vom Schmp. 168° (aus H_2O + Methanol, 10:2); Ausb. 1.6 g (60% d.Th.).

$C_{11}H_{11}O_3NCl_2Br_2$ (436.0) Ber. N 3.21 Gef. N 3.21

„*d,l*-*N*-Dichloracetyl-phenyl-alaninol“, 2-[Dichloracetyl-amino]-3-phenyl-propanol-(1) (XVI): 3.1 g „Phenylalaninol“ (XI) werden in 12 ccm Alkohol gelöst und mit 5 g Dichloressigsäure-äthylester versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter XII beschrieben. Weiße, lange Säulen vom Schmp. 107.5° (aus Wasser + Methanol, 10:1); Ausb. 4.1 g (76% d.Th.).

$C_{11}H_{13}O_2NCl_2$ (262.1) Ber. N 5.34 Gef. N 5.25

44. Paul Pfeiffer und Edgar Enders: Neue Polymethinfarbstoffe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 24. November 1950)

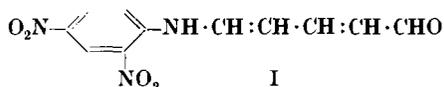
Es werden einige neue Polymethinfarbstoffe beschrieben, die aus Säurechloriden bzw. Dinitrochlorbenzol, Pyridin und Verbindungen mit reaktiven Methylengruppen entstehen.

Im Zusammenhang mit den Vorversuchen zur Synthese des β -Chromanons wurde die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid auf das Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure, das Cumaranon-(2), in Pyridinlösung näher studiert. Zu unserer Überraschung entstand eine tieffarbige Verbindung, die aus der Reaktionsflüssigkeit schon in der Wärme in kleinen dunkelroten Blättchen auskristallisierte. Der Farbstoff besitzt die empirische Formel $C_{28}H_{18}O_6N_2$, $\frac{1}{2}C_5H_5N$; er war also, wenn wir von dem locker gebundenen Pyridin absehen, unter Abspaltung von 1 Mol. HCl und 1 Mol. H_2O aus 1 Mol. Säurechlorid, 1 Mol. Pyridin und 2 Mol. Cumaranon-(2) entstanden. Er besaß schwach saure Eigenschaften und löste sich mit tief rotbrauner Farbe in 5-proz. methanolischer Kalilauge. Entsprechende Farbstoffe wurden mit Benzoylchlorid und *p*-Chlor-benzoylchlorid erhalten.

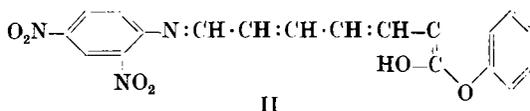
Zu einem einfacheren Vertreter unserer Farbstoffklasse gelangten wir, als wir das Säurechlorid durch 2.4-Dinitro-chlorbenzol ersetzten. Erhitzt man Dinitrochlorbenzol und Cumaranon-(2) in Pyridinlösung auf dem Wasserbad, so erstarrt das Reaktionsgemisch in kurzer Zeit zu einem fast schwarzen Kristall-

kuchen. Der reine Farbstoff bildet ein tief violett-schwarzes Kristallpulver vom Zersp. 271° und schwach sauren Eigenschaften. Nach der Analyse kommt der Verbindung die Formel $C_{19}H_{13}O_6N_3$ zu, so daß also je 1 Mol. Pyridin, Dinitrochlorbenzol und Cumaranon-(2) unter Abspaltung von 1 Mol. HCl miteinander reagiert haben. Ihre Konstitution ließ sich leicht festlegen.

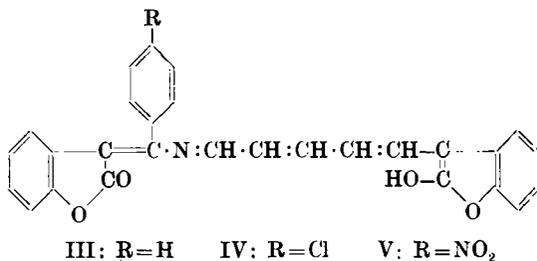
Wie schon Th. Zincke gefunden hat, geht Dinitrophenylpyridiniumchlorid mit Soda unter Öffnen des Pyridinringes in den sog. Zincke-Aldehyd (I) über:



Als neues Derivat dieses Aldehyds haben wir sein Dinitrophenylhydrazon, ein schwarzes Kristallpulver vom Zersp. 202°, dargestellt. Erhitzt man nun den Zincke-Aldehyd mit Cumaranon-(2), so entsteht ein Kondensationsprodukt, das identisch mit unserer neuen Verbindung ist. Dem Kondensationsprodukt aus Dinitrochlorbenzol, Pyridin und Cumaranon-(2) kommt also die Konstitutionsformel II zu:



Von der Konstitutionsformel des Farbstoffs II kommen wir nun dadurch ohne weiteres zu plausiblen Formulierungen der komplizierter zusammengesetzten Farbstoffe, die mit Säurechloriden entstehen, daß wir bei ihrer Bildung ein zweites Mol. Cumaranon-(2) in Reaktion treten lassen; dieses reagiert unter Wasserabspaltung mit der Carbonylgruppe des Säurerestes:



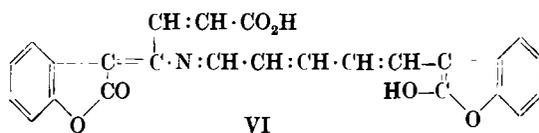
Die Aufspaltung des Pyridinringes unter dem Einfluß organischer Säurechloride ist anscheinend noch nicht beobachtet worden. Über vergebliche Versuche mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid berichtet Zincke¹⁾; mit *p*-Nitro-benzoylchlorid und Oxalylchlorid haben W. König und R. Bayer²⁾ ohne Erfolg Spaltungsversuche angestellt. Soweit wir sehen können, war es bisher auch nicht möglich, den Pyridinring ohne Anwendung basischer Substanzen aufzuspalten.

Beim Ersatz der aromatischen Säurechloride durch aliphatische entstanden ebenfalls tieffarbige Lösungen oder fast schwarze Niederschläge; doch ließen

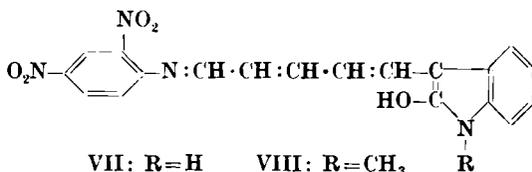
¹⁾ A. 330, 340, Anm. 16 [1904].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 327 [1911].

sich im allgemeinen keine einheitlichen Produkte isolieren. Nur mit Fumar-säurechlorid wurde in kleiner Menge ein schwarzbrauner Farbstoff erhalten, dessen Analysenwerte gut auf die Formel VI stimmten:

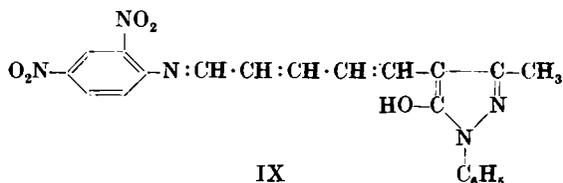


Bei unseren Versuchen, das Cumaranon-(2) durch andere Verbindungen mit aktiver Methylengruppe zu ersetzen, erwies es sich als zweckmäßig, statt mit Säurechloriden mit Dinitrochlorbenzol zu arbeiten. Mit Oxindol sowie mit *N*-Methyl-oxindol entstanden mit Dinitrochlorbenzol beim Erhitzen in Pyridin unmittelbar die entsprechenden Polymethinfarbstoffe. Der Farbstoff mit Oxindol bildet ein grünlich schwarzes Kristallpulver vom Zersp. 280–282°, während der Farbstoff mit *N*-Methyl-oxindol in violett-schwarzen Kriställchen vom Zersp. 287–289° auftritt. Es kommen ihnen die Formeln VII und VIII zu:

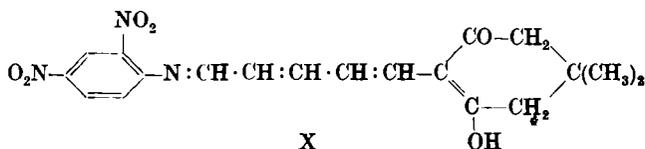


Versuche mit Barbitursäure, Nitromethan, Phenylmethylpyrazolon, α -Picolin, Aceton und Desoxybenzoin gaben entweder nur tieffarbige Lösungen oder feste Produkte uneinheitlicher Zusammensetzung.

Erfolg hatten wir jedoch in einigen Fällen, als wir den Zincke-Aldehyd kurze Zeit mit der Pyridinlösung einer Methylenverbindung erwärmten. So wurde mit Phenylmethylpyrazolon in guter Ausbeute der Farbstoff IX erhalten:

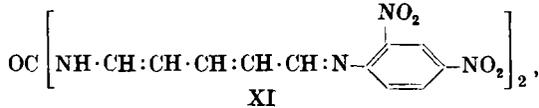


In schlechter Ausbeute konnten wir den aus Dimedon entstehenden entsprechenden Farbstoff isolieren (X).



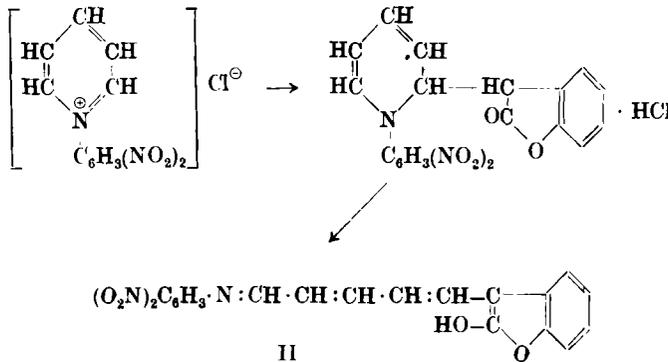
Beim kurzen Erwärmen von Zincke-Aldehyd und Pyridin mit Barbitursäure entstanden verschiedenartige Produkte, von denen nur ein rotvioletter

Farbstoff vom Schmp. 265–267° (Zers.) analysenrein gewonnen werden konnte. Es kommt ihm wahrscheinlich die Formel XI zu:



so daß also bei seiner Bildung der Barbitursäurering aufgespalten worden ist.

Die Aufspaltung des Pyridinrings mit Verbindungen mit aktiver Methylengruppe kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen:



Es findet also zunächst Anlagerung der Methylene Verbindung an die C=N-Doppelbindung statt, dann Abspaltung von HCl durch das überschüss. Pyridin und schließlich Aufreißen des Dihydropyridinringes zwischen den mit den Substituenten beladenen Ringatomen unter Verschiebung der Doppelbindungen.

Beschreibung der Versuche

Farbstoff aus Benzoylchlorid, Pyridin und Cumaranon-(2) (III): Eine Lösung von 2.0 g Cumaranon-(2) und 2.3 g Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin wurde 5 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle mit Äther ausgewaschen, mit verd. Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung behandelt und auf Ton getrocknet; Ausb. 1.4 g. Zweimal aus Pyridin umkristallisiert: kleine, tiefrot durchscheinende Prismen mit blauvioletter Oberflächenglanz; Schmp. 271° (Zers.). Schwer- bis unlöslich in Chloroform, Essigester, Toluol, Aceton, Butanol und Dioxan. In der Hitze mäßig löslich in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. Löslich in methanol. Kalilauge; die Lösung gibt keine Fällung mit methanol. Kupferacetat. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet; keine Gewichtsabnahme.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ (433.4) Ber. C 77.58 H 4.42 N 3.23 Gef. C 77.64 H 4.31 N 3.41, 3.22

Farbstoff aus *p*-Chlor-benzoylchlorid, Pyridin und Cumaranon-(2) (IV): Eine Lösung von 2.0 g Cumaranon-(2) und 2.9 g *p*-Chlor-benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin wurde ½ Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt und über Nacht bei 40–50° im Wasserbad stengelassen. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle mit Äther gewaschen und dann mit verd. Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung behandelt; Ausb. 1.9 g. Aus Pyridin umkristallisiert: kleine, in der Durchsicht tiefrote Rhomben und Prismen mit blauvioletter Oberflächenglanz; Schmp. 271° (Zers.). Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Verb. III. In 5-proz. methanol. Kalilauge in der Kälte mit rotbrauner Farbe löslich, in 15-proz. wäbr. Natronlauge auch in der Wärme

unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefer, dunkelroter Farbe bei violettblauem Ablauf; i. Vak. bei 180° über Diphosphorpentoxyd keine Gewichtsabnahme.

$C_{28}H_{18}O_4NCl$ (467.9) Ber. C 71.87 H 3.88 Cl 7.58 N 2.99

Gef. C 72.18 H 3.92 Cl 7.35 N 3.05, 3.03

Farbstoff aus *p*-Nitro-benzoylchlorid, Pyridin und Cumaranon-(2) (V): 2.05 g Cumaranon-(2) wurden mit 3.0 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 12 ccm Pyridin gelöst und 5 Stdn. i. Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete dunkel-farbige Kristallbrei in kalte verd. Salzsäure eingetragen; dann wurde filtriert und der Rückstand mit Hydrogencarbonatlösung behandelt; Ausb. 3 g. Man kocht das Rohprodukt mit Aceton aus und kristallisiert dreimal aus Pyridin um. Kleine, an den kurzen Kanten abgeschrägte, dunkelrot durchscheinende Plättchen, mit rotvioletter Oberflächenglanz.

Das mit Aceton gewaschene und auf Ton getrocknete Kristalliat vom Schmp. 277° (Zers.) enthielt locker gebundenes Pyridin, wie der Geruch beim Erhitzen mit 50-proz. Kalilauge zeigte. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Verbindungen III und IV. In 5-proz. methanol. Kalilauge löst sich der Farbstoff in der Kälte mit rotbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Farbstoff wieder aus. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe bei tiefblauem Ablauf.

Lufttrockene Substanz

$C_{28}H_{18}O_6N_2 + \frac{1}{2}C_5H_5N$ (517.9) Ber. C₅H₅N 7.64 Gef. C₅H₅N 7.96, 7.83

Pyridinfreie Substanz (bei 180° i. Vak. getr.)

$C_{28}H_{18}O_6N_2$ (478.4) Ber. C 70.29 H 3.79 N 5.86

Gef. C 70.02 H 3.53 N 5.92, 5.98

Farbstoff aus Fumarsäuredichlorid, Pyridin und Cumaranon-(2) (VI): 0.7 g Fumarsäuredichlorid³⁾ wurden bei -20° zu einer Lösung von 2.0 g Cumaranon-(2) in 10 ccm Pyridin gegeben. Dann wurde 1 Stde. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Der Ansatz wurde mit etwas Wasser verdünnt, dann wurde von schmierigen Ausscheidungen abgossen, die Flüssigkeit mit verd. Salzsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser und Methanol ausgewaschen. Die so erhaltene geringe Substanzmenge ließ sich nicht weiter reinigen. Mikrokristallines, schwarzbraunes Pulver, das sich bei 265–267° unter lackartigem Zusammensintern zersetzt. In Dioxan und Eisessig schwer löslich; 5-proz. methanol. Kalilauge löst mit braunvioletter, konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe. Zur Analyse wurde bei 100° i. Vak. über Diphosphor-pentoxyd getrocknet.

$C_{25}H_{17}O_6N$ (427.4) Ber. C 70.25 H 4.01 N 3.28 Gef. C 69.75 H 3.82 N 2.83

Farbstoff aus 2.4-Dinitro-chlorbenzol, Pyridin und Cumaranon-(2) (II): Eine Lösung von 2.0 g Cumaranon-(2) und 3.1 g Dinitrochlorbenzol in 10 ccm Pyridin wurde 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit erstarrte der Kolbeninhalt zu einem schwarz-violetten Kristallbrei. Nach dem Erkalten wurde mit Methanol aufgeschlämmt, der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen; Ausb. 4.65 g. Zur Analyse wurde aus viel Pyridin umkristallisiert. Tief violettschwarzes Pulver aus mikroskopisch kleinen Stäbchen bestehend; Schmp. 271° (Zers.). In den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln praktisch unlöslich, in heißem Pyridin schwerlöslich; 5-proz. methanol. Kalilauge löst bei schwachem Erwärmen mit tiefblauvioletter Farbe, die beim Kochen nach Braun umschlägt. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig graublauer Farbe, die aber bald in ein mißfarbenes Braun übergeht. Zur Analyse wurde bei 180° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet; kein Gewichtsverlust.

$C_{19}H_{13}O_6N_5$ (379.3) Ber. C 60.16 H 3.46 N 11.08 Gef. C 60.18 H 3.33 N 11.29

Ein zweiter Weg zur Darstellung des Farbstoffes ist der folgende: 0.2 g Zincke-Aldehyd⁴⁾ und 0.2 g Cumaranon-(2) werden in 2 ccm Pyridin gelöst und im Wasserbad erhitzt, wobei die Farbe bald nach Blauschwarz umschlägt und die Kristallisation beginnt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wird mit viel Aceton verdünnt, filtriert, der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen. Der Farbstoff schmilzt bei 269–270° (Zers.), im Gemisch mit dem weiter oben beschriebenen Produkt bei 270–271° (Zers.). Auch im mikroskopischen Bild waren beide Präparate identisch.

³⁾ R. Anschütz u. A. Wirtz, B. 18, 1947 [1885]. ⁴⁾ Th. Zincke, A. 333, 296 [1904].

Farbstoff aus 2.4-Dinitro-chlorbenzol, Pyridin und Oxindol⁵⁾ (VII): Eine Lösung von 1.5 g Oxindol und 3.5 g 2.4-Dinitro-chlorbenzol in 10 ccm Pyridin wurde über Nacht im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse abgesaugt, der Rückstand 2mal mit Alkohol ausgekocht und bei 100° getrocknet. Grünstichig schwarzes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 280–282° (Zers.); Ausb. 2.9 g. Sehr schwer bis unlöslich in Toluol, Dioxan, Eisessig, Aceton, Chloroform und Alkohol; mäßig löslich in heißem Pyridin; 5-proz. methanol. Kalilauge löst grünstichig tiefblau, konz. Schwefelsäure tiefbraunrot.

$C_{19}H_{14}O_5N_4$ (378.3) Ber. C 60.32 H 3.73 N 14.81 Gef. C 60.12 H 3.56 N 14.82

Farbstoff aus *N*-Methyl-oxindol, Dinitrochlorbenzol und Pyridin (VIII): Darstellung und Eigenschaften entsprechen ganz denen der Verbindung VII. Kleine Nadeln und Rhomben, in der Durchsicht tiefrot mit violett-schwarzem Oberflächenglanz. Ausb. 1.8 g, Schmp. 289–290°; 5-proz. methanol. Kalilauge löst violettstichig tiefblau, konz. Schwefelsäure tief braunrot.

$C_{20}H_{16}O_5N_4$ (392.1) Ber. C 61.22 H 4.11 N 14.28 Gef. C 61.41 H 4.08 N 14.30

Farbstoff aus Zincke-Aldehyd und Phenylmethylpyrazolon (IX): 1.0 g Phenylmethylpyrazolon und 1.0 g Zincke-Aldehyd wurden in 10 g Pyridin unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde kurz zum Sieden erhitzt, einen Tag stehen gelassen, das gebildete Reaktionsprodukt mit Aceton ausgewaschen (Ausb. 0.8 g) und aus Pyridin umkristallisiert. Violettstichig braunes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 247–248° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Benzol, schwerlöslich in Essigester, Chloroform, Aceton und Dioxan, leicht löslich in der Wärme in Pyridin; 5-proz. methanol. Kalilauge löst tief rotstichig violett, konz. Schwefelsäure orangefarbt. Zur Analyse wurde bei 100° i. Vak. neben Diphosphor-pentoxyd getrocknet.

$C_{22}H_{17}O_5N_5$ (419.4) Ber. C 60.17 H 4.11 N 16.70 Gef. C 60.26 H 4.09 N 16.71, 16.85

Farbstoff aus Zincke-Aldehyd und Dimedon (5.5-Dimethyl-dihydro-resorcin, X): Eine Lösung von 1.0 g Dimedon und 1.0 g Zincke-Aldehyd in 15 ccm Pyridin wurden etwa 1 Stde. auf 60° im Wasserbad erwärmt. Nach eintägig. Stehenlassen bei gewöhnl. Temperatur wurde mit etwas Wasser und Methanol Kristallisation erzielt; Ausb. etwa 0.1 g. Aus der Mutterlauge wurden mit mehr Wasser nur Schmierer erhalten. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert. Kleine, unregelmäßige Blättchen, in der Durchsicht braun, in der Aufsicht glänzend braunviolett. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Pyridin; 5-proz. methanol. Kalilauge löst braunrot, konz. Schwefelsäure gelborange. Vor der Analyse wurde bei 100° i. Vak. neben Diphosphor-pentoxyd getrocknet.

$C_{19}H_{19}O_6N_3$ (385.4) Ber. C 59.21 H 4.97 N 10.91 Gef. C 59.23 H 5.12 N 11.02

Farbstoff aus Zincke-Aldehyd und Barbitursäure (XI): Die Lösungen von 2.0 g Zincke-Aldehyd und 1.0 g Barbitursäure, gelöst in der jeweils notwendigen Menge Pyridin, wurden heiß vereinigt und 10 Min. im Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Violettstichig braunschwarzes Pulver ohne Schmelzpunkt. Etwa 1 g des Reaktionsproduktes wurde zunächst im Extraktionsapparat mit Aceton ausgewaschen, bis das Aceton fast farblos durchlief. Graublaues Pulver, aus mikroskopisch kleinen lanzettförmigen Nadeln bestehend, die braunrot durchscheinen. Es ließ sich auf Grund der Analyse keine plausible Formel für das Reaktionsprodukt aufstellen.

Der nach der Aceton-Extraktion in der Hülse verbliebene Rückstand wurde mit wenig heißem Pyridin ausgezogen. Das Filtrat gab ein Kristallinat, das nochmals aus Pyridin-Methanol umkristallisiert wurde. Rotviolett, kristallin. Pulver vom Schmp. 265–267° (Zers.); Ausb. sehr gering. Vor der Analyse wurde bei 100° i. Vak. neben Diphosphor-pentoxyd getrocknet.

$C_{23}H_{18}O_6N_8$ (550.4) Ber. C 50.17 H 3.30 N 20.36 Gef. C 50.52 H 3.27 N 20.05

⁵⁾ B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 442 [1910]; R. Stollé, Journ. prakt. Chem. [2] 128, 1 [1930].