

HANS JOACHIM FRIEDRICH, WALTER GÜCKEL^{*)}
und GÜNTER SCHEIBE

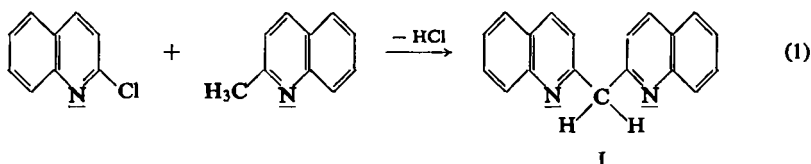
Synthesen und Reaktionen der Chinolymethane, II¹⁾

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 20. November 1961)

Die Chinolymethane sind die Stammsubstanzen von Cyaninen, Chinolinrotfarbstoffen und Chelatkomplexen. Diese Farbbasen und Farbsalze der Chinolymethanreihe sind für die Theorie der Farbstoffe von Interesse. Es werden vier allgemeine Verfahren zur Darstellung der Basen beschrieben. Dadurch werden sowohl neue Synthesen für bekannte Farbstoffe wie die Synthesen einer Reihe neuer Farbstoffe und Komplexe möglich. In einigen Fällen treten besondere Struktureffekte auf.

A. SYNTHESEN

In einer früheren Mitteilung haben wir bereits über die Kondensation von 2-Chlorchinolin und Chinaldin zu Di-chinolyl-(2)-methan (I) und über analoge Kondensationen bei Phenanthridinen und 5.6-Benzo-chinolininen zu entsprechenden Methanderivaten berichtet¹⁾.



Bei diesem Kondensationsverfahren, welches Ausbeuten von ca. 70% an Dichinolylmethan ergibt, entstehen allgemein Trichinolylmethane als Nebenprodukte. Wir konnten die Trennung dadurch verbessern, daß statt der fraktionierten Kristallisation der Hydrochloride¹⁾ die Fällung des Dichinolylmethans als Zinkkomplex²⁾ durchgeführt wird. Allgemein bilden nämlich nur in 2,2'-Stellung verknüpfte Dichinolylmethane schwerlösliche Komplexverbindungen, *nicht* dagegen Trichinolylmethane¹⁾.

Wir haben nun für die Darstellung der Chinolymethane drei weitere Reaktionswege (Rk. (2), (3) und (5)) gefunden.

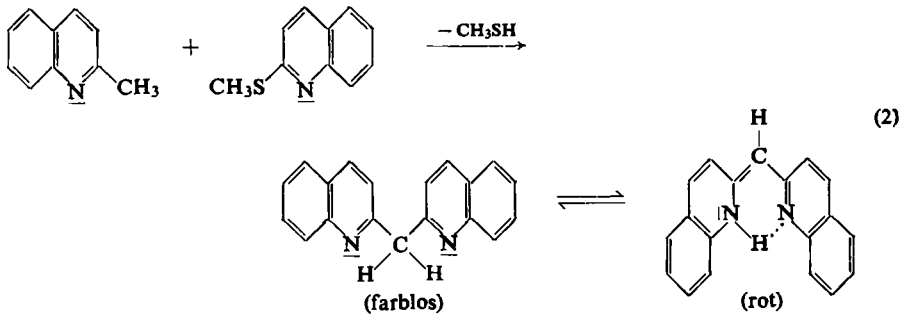
Erhitzt man z. B. 2-Methylmercapto-chinolin mit überschüssigem Chinaldin längere Zeit zum Sieden, so färbt sich die Reaktionsmischung langsam tief rot, und es entweicht Methylmercaptan³⁾:

^{*)} Auszug aus der Dissertat. W. GÜCKEL, Techn. Hochschule München, Mai 1962.

¹⁾ I. Mittel.: G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, Chem. Ber. **94**, 1336 [1961], s. dort Literaturzusammenstellung.

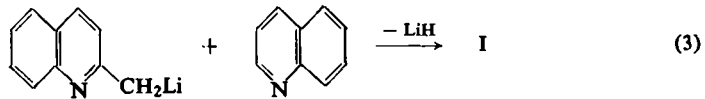
²⁾ G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 720 [1960], und G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und H. H. CREDNER, Angew. Chem. **73**, 273 [1961].

³⁾ Vgl. hierzu A. J. KIPRIANOV, L. P. YAKOVLEVA und YU. S. ROZUM, J. Gen. Chem., USSR **22**, 365 [1952], C. A. **1952**, 11181c.

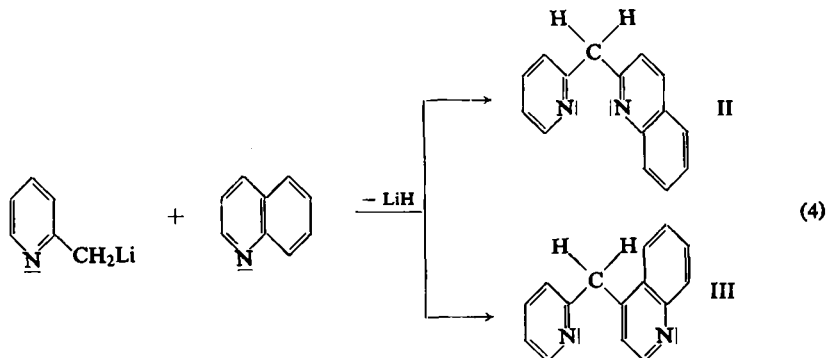


Diese „Mercaptokondensation“ erfolgt im Gegensatz zur obigen Kondensation (1), welche auf Grund der laufenden HCl-Abspaltung heftig abläuft, sehr langsam und ruhig⁴⁾.

Als weitere Möglichkeit zur Synthese von Chinolymethanen hat sich die Umsetzung von Chinaldyl-lithium mit Chinolin in absol. Äther ergeben:



Die Ausbeuten sind jedoch bei dieser Methode wegen Nebenreaktionen niedrig (10–20%). Nach diesem Verfahren haben zuerst E. LEETE und L. MARION⁵⁾ aus Picolyl-lithium und Pyridin Di-pyridyl-(2)-methan synthetisiert. Analog haben wir aus Picolyl-lithium und Chinolin nebeneinander Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)- (II) und Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan (III) erhalten:



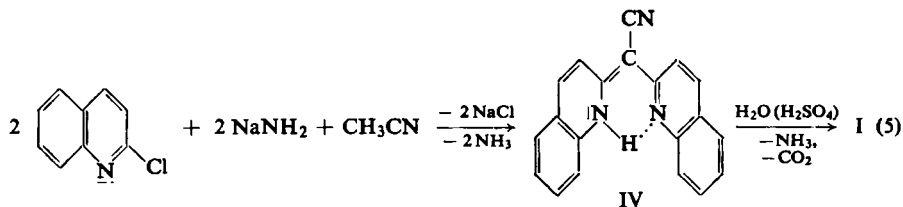
Schließlich haben wir das Di-chinolyl-(2)-methan noch nach einer von SPERBER und Mitarbb. beim Di-pyridyl-(2)-methan angewandten Methode dargestellt⁶⁾: Durch Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Natriumamid und Acetonitril in absol.

⁴⁾ H. J. FRIEDRICH, Techn. Hochschule München, unveröffentlicht.

⁵⁾ Canad. J. Chem. **30**, 563 [1952].

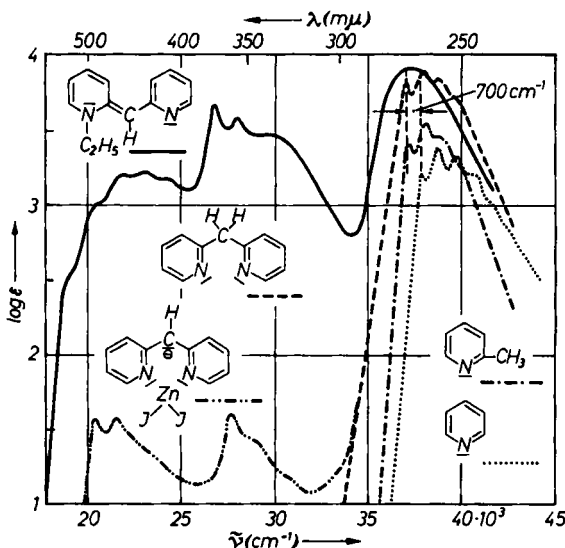
⁶⁾ N. SPERBER, D. PAPA, E. SCHENK und M. SHERLOCK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3856 [1951].

Toluol erhielten wir so das in der tautomeren Form vorliegende *meso*-Cyan-di-chinoly(2)-methan (IV)⁷⁾, welches durch Kochen mit 70-proz. Schwefelsäure Di-chinoly(2)-methan (I) liefert:



Wir haben auch das von SPERBER beschriebene *meso*-Cyan-di-pyridyl(2)-methan herzustellen versucht. Im Gegensatz zu SPERBER und Mitarbb., die farblose Kristalle vom Schmp. 138–139° beschrieben, erhielten wir intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 129°. Leider wurde von SPERBER nur eine Stickstoffanalyse angegeben. Unsere gelbe Verbindung wurde jedoch vollständig analysiert und durch Verseifung und Decarboxylierung zu Di-pyridyl(2)-methan – chemisch und spektroskopisch identisch mit Di-pyridyl(2)-methan aus Picolyl-lithium und Pyridin nach LEETE und MARION⁵⁾ – charakterisiert*).

Beim Di-pyridyl(2)-methan selbst zogen LEETE und MARION aus der geringen spektroskopischen Verschiebung (700/cm) der Absorptionsbanden gegenüber dem

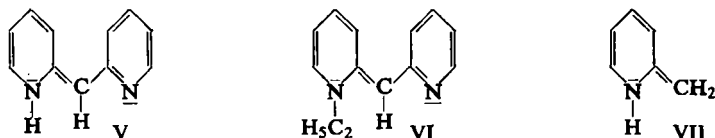


Absorptionsspektren bei 20° von Pyridin (.....) und α -Picolin (---) in Äthanol, von Di-pyridyl(2)-methan (---) und dessen *N*-Äthylbase (—) in *n*-Heptan und von Di-pyridyl(2)-methan-Zinkdijodid (— · — · —) in Diäthylamin

7) H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 851 [1961].

*) *Anm. b. d. Korr.*: Nach der Methode von SPERBER haben wir auch aus 4-Chlor-pyridin, NaNH_2 und CH_3CN das *meso*-Cyan-di-pyridyl(4)-methan dargestellt (gelbe Kristalle, Zers.-P. 300°) und daraus das Di-pyridyl(4)-methan (farblose Kristalle, Schmp. 25°).

Pyridin (vgl. Abbild.) den falschen Schluß, daß die tautomere Enamin-Form (V) vorliege⁵⁾. Aus den gleichen Gründen sollte nach LEBTE und MARION das α -Picolin in der tautomeren Form VII vorliegen⁵⁾. Nach unseren Befunden^{2,8,9)} ist diese Verschiebung jedoch auf die Wirkung der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe zurückzuführen



und unterscheidet sich charakteristisch von der des erheblich längerwellig absorbierenden konjugierten Systems. Das Absorptionsspektrum der Äthylbase (VI) mit festgelegter konjugierter Struktur macht dies deutlich (Abbild.).

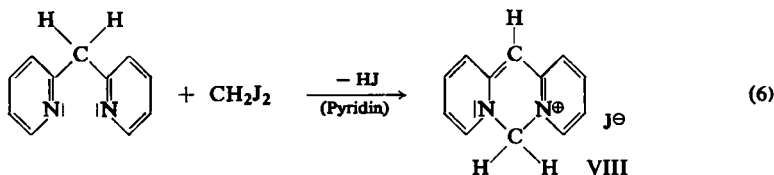
B. REAKTIONEN

1. Salzbildung

Die neu dargestellten Basen verhalten sich gegenüber Säuren, wie HBr, Pikrinsäure usw., wie das Di-chinolyl-(2)-methan¹⁾. Beim Di-phenanthridyl-(9)-methan¹⁾, das in der tautomeren Wasserstoffbrücken-Chelatform vorliegt, hatten wir beobachtet, daß mit Säuren *keine* Farbsalze gebildet werden, und hatten diese Tatsache auf die Blockierung der freien Elektronenpaare an den Ring-N-Atomen durch die Wasserstoffbrücke zurückgeführt⁹⁾. Das gleiche Verhalten zeigt sich nun beim *meso*-Cyan-di-chinolyl-(2)-methan (IV), das ebenfalls in der tautomeren Wasserstoffbrücken-Chelatform vorliegt⁷⁾. Die Wasserstoffbrücke wirkt sich hier ebenso hindernd auf die *N*-Alkylierung mit Alkylhalogeniden und auf die Komplexbildung mit Zinkhalogeniden aus.

2. Farbstoffe

Wie beim Di-chinolyl-(2)-methan¹⁾ erhält man aus Di-pyridyl-(2)-methan und Methylenjodid mit Pyridin, oder direkt mit *N,N'*-Methylen-bis-pyridiniumjodid¹⁰⁾, einen cyaninartigen, stark fluoreszierenden Chinolinrotfarbstoff (VIII), den wir als „Pyridinrot“ bezeichnen wollen.



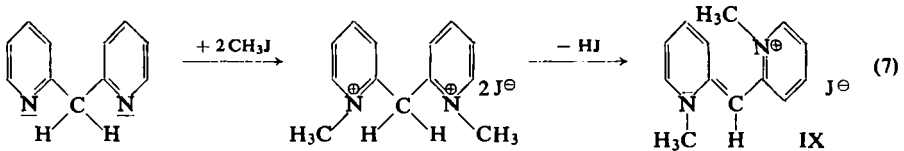
Die starke Fluoreszenz dieser Chinolinrotfarbstoffe ist wie bei den entsprechenden Metallchelatkomplexen der Basen offenbar auf die Fixierung der Molekeln in der Ebene durch die Ringbildung zurückzuführen²⁾.

⁸⁾ G. SCHEIBE, W. GÜCKEL und H. J. FRIEDRICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., in Vorbereitung.

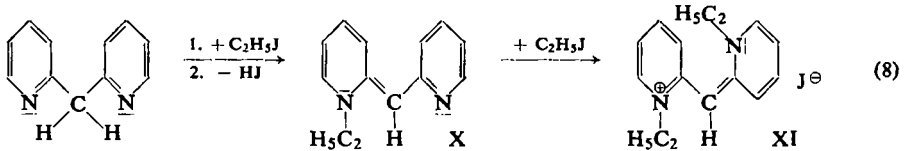
⁹⁾ H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 767 [1961].

¹⁰⁾ G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und J. SMITS, Angew. Chem. 73, 736 [1961].

Erhitzt man Di-pyridyl-(2)-methan im Bombenrohr mit überschüssigem Methyljodid, so erhält man ein farbloses Dijodmethylat, welches mit Natronlauge unter HJ-Abspaltung ein rotes Pyridocyandin (IX) bildet:

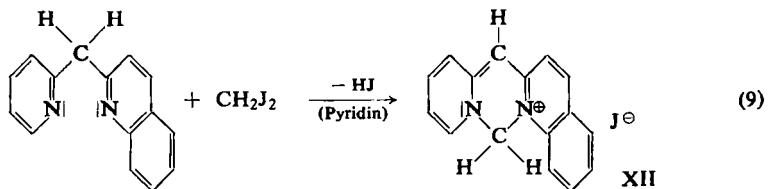


Mit Äthyljodid verläuft die Umsetzung jedoch über die Zwischenstufe der einfach alkylierten Farbbase (X), wie bei der Pseudoisocyaninsynthese¹⁾ aus Di-chinolyl-(2)-methan.



Dieses Pyridocyandin ist identisch mit dem schon früher von F. M. HAMER und M. I. KELLY¹¹⁾ durch Kondensation von *N*-Äthyl-2-methyl-pyridiniumjodid mit *N*-Äthyl-2-jod-pyridiniumjodid erhaltenen Farbstoff. Nach Untersuchungen von LEVINSON und Mitarbb.¹²⁾ und nach unseren Befunden aus den Oszillatorenstärken der Farbstoffbande liegt das Pyridocyandin seltsamerweise im Gegensatz zum gestreckten *all-trans*-Pseudoisocyanin in einer um die Bindung 2–7 gedrehten *mono-cis*-Form vor¹³⁾.

Wie aus Di-pyridyl-(2)-methan und aus Di-chinolyl-(2)-methan¹⁾ haben wir auch aus den Pyridyl-chinolyl-methanen durch Umsetzung mit Methyljodid bzw. Äthyljodid die entsprechenden Cyaninfarbstoffe synthetisiert. Auch diese waren schon früher durch Kondensationen der entsprechenden quartären Salze dargestellt worden¹⁴⁾. Die Bildung des in 2,2'-Stellung verknüpften Cyanins aus Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan und Methyljodid erfolgt analog Rk. (8) über die Zwischenstufe einer einfach alkylierten Farbbase, die Bildung des entsprechenden in 2,4'-Stellung verknüpften Cyanins aus Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan mit Methyl- oder Äthyljodid analog Rk. (7) über Dijodalkylate. Ein Chinolinrotfarbstoff wird hier natürlich nur aus Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan gebildet (Pyridin-chinolinrot, XII):



11) J. chem. Soc. [London] 1931, 777.

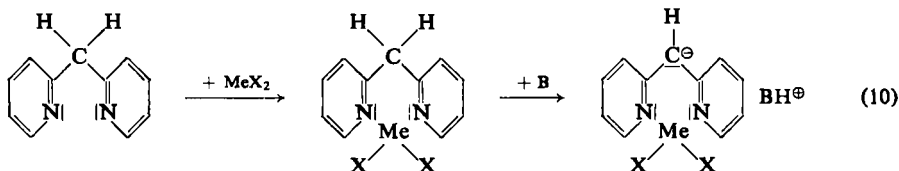
12) G. S. LEVINSON, W. T. SIMPSON und W. CURTIS, J. Amer. chem. Soc. 79, 4314 [1957].

13) G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH und G. HOHLNEICHER, Angew. Chem. 73, 383 [1961].

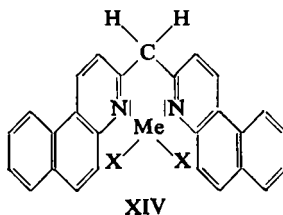
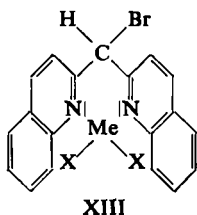
14) L. G. S. BROOKER und G. H. KEYES, J. Amer. chem. Soc. 57, 2488 [1935].

3. Chelatkomplexe

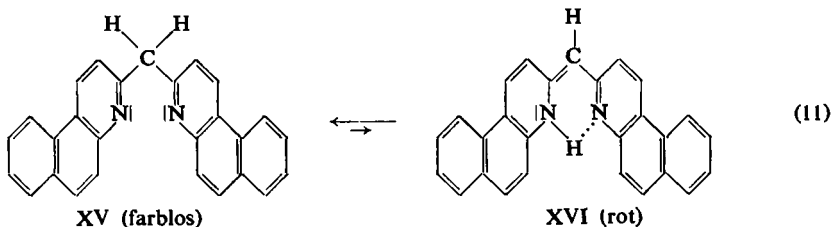
Wie Di-chinolyl-(2)-methan bildet Di-pyridyl-(2)-methan mit Halogeniden von Zn und Co^{II} Chelatkomplexe¹⁵⁾, die in basischen Lösungsmitteln (B) dissoziieren und rote Anionen (vgl. Abbild.) bilden:



Analog dem Di-pyridyl-(2)-methan verhält sich in dieser Beziehung auch Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan. *meso*-Cyan-di-chinolyl-(2)-methan (IV) bildet als $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenchelate jedoch *keine* Komplexe (vgl. Abschnitt B, 1). Dagegen haben wir neuerdings von dem in der farblosen Form vorliegenden Brom-di-chinolyl-(2)-methan¹⁾ analoge Komplexe mit ZnCl_2 und CoCl_2 dargestellt (XIII), ebenfalls vom Bis-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-methan¹⁾ (XIV). Die Komplexbildung der farblosen



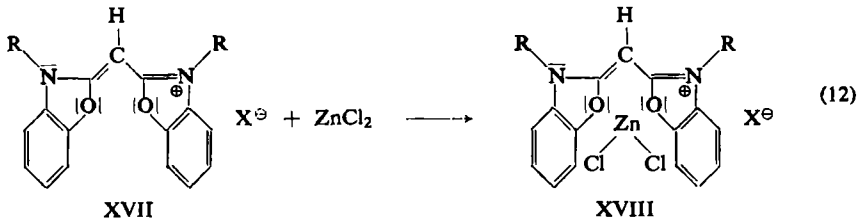
Form und die darauffolgende Dissoziation des farblosen Komplexes zum roten Anion ist beim Bis-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-methan-Zinkdijodid-Komplex besonders gut zu beobachten, da sich in diesem Fall die Umwandlungsgeschwindigkeiten weitgehend unterscheiden. Versetzt man die auf Grund des Gleichgewichts zwischen farbloser (XV) und roter Form (XVI) gelbrote Lösung von Bis-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-methan in



N,N-Dimethyl-formamid mit Zinkjodid, so wird sie entfärbt; das Zinkjodid verschiebt das Gleichgewicht nach links, indem es die farblose Form durch Komplexbildung laufend entfernt. Nach völliger Entfärbung tritt langsam wieder eine, jetzt jedoch um 550/cm längerwellige Absorption auf, das Komplex-Anion anzeigend²⁾.

¹⁵⁾ Vgl. E. BAYER, *Angew. Chem.* **72**, 566 [1960].

Wir haben vermutet, daß auch *Cyaninfarbstoffe* mit geeigneten basischen Heteroatomen, wie z. B. das Bis-benzoxazol-monomethincyanin, mit Zinkchlorid Komplexe bilden könnten (Rk. 12). Tatsächlich bildet dieser Farbstoff mit $ZnCl_2$ eine Verbindung im Mol.-Verhältnis 1:1, im Gegensatz zum Benzoxazol-chinolin-monomethincyanin und Pseudoisocyanin. Mit der Untersuchung dieser Farbstoffkomplexe sind wir noch beschäftigt.



Wir haben auch die aza-analogen Basen Di-pyridyl-(2)-, Di-chinoly-(2)- und Di-phenanthridyl-(9)-amin, sowie Chinoly-(2)-phenanthridyl-(9)- und Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin synthetisiert und spektroskopisch untersucht, ebenfalls die entsprechenden Chelatkomplexe, Aza-chinolinrotfarbstoffe und Aza-cyanine. Darüber soll an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden¹⁶⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-chinoly-(2)-methan (I)

a) *Aus 2-Chlor-chinolin und Chinaldin*: 2-Chlor-chinolin und Chinaldin werden nach SCHEIBE¹⁷⁾ kondensiert. Das rohe Di-chinoly-(2)-methan wird in Methanol oder Äther gelöst und mit überschüss. wasserfreiem Zinkchlorid in Äther versetzt. Der ausfallende Komplex wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Zur Gewinnung der freien Base wird der Komplex durch Schütteln mit Natronlauge zerlegt und die Base ausgeäthert. Die Reinigung über den Zinkkomplex wird wiederholt bis zum konstanten Schmp. der Base von 103°. Ausb. ca. 80% d. Th.

b) *Aus Chinaldyl-lithium und Chinolin*: Die Reaktion wird unter Stickstoff als Schutzgas in absol. Äther bei gutem Rühren durchgeführt. 4 g feingeschnitztem Lithium in 150 ccm Äther läßt man 32 ccm Brombenzol in 40 ccm Äther zutropfen. Nach vollständiger Lösung des Lithiums werden der braunen Lösung langsam 32 g Chinaldin in 25 ccm Äther zugesetzt. Nach 30 Min. läßt man 32 g Chinolin, gelöst in 100 ccm absol. Toluol, zutropfen und erhitzt auf 110°. Dabei wird der Äther abdestilliert und die Reaktionslösung anschließend 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 0° wird mit Wasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der Rückstand wird abfiltriert und gut mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird alkalisch gemacht und ausgeäthert, die Ätherlösung eingeengt, mit Methanol und anschließend mit überschüss. wasserfreiem Zinkchlorid in Methanol versetzt. Man verfährt weiter wie oben angegeben. Schmp. 103°. Ausb. 12% d. Th.

¹⁶⁾ H. H. CREDNER, H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Chem. Ber., im Druck.

¹⁷⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 786 [1921]; 55, 3157 [1922].

meso-Cyan-di-chinolyl-(2)-methan (IV): Nach l. c.⁶⁾ werden 10 g *Natriumamid* (suspendiert in Toluol), 1 g *Acetonitril* und 14 g *2-Chlor-chinolin* umgesetzt. Nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß wird abgekühlt, das überschüss. *Natriumamid* vorsichtig mit Wasser zersetzt, die Toluolschicht eingeeengt und der teerige Rückstand erst mit Äther, dann mit Methanol gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man feine orangefarbene Nadeln vom Schmp. 280°. Ausb. 8% d. Th.

$C_{20}H_{13}N_3$ (295.4) Ber. C 81.00 H 4.80 N 14.20 Gef. C 79.60 H 4.70 N 13.70

meso-Cyan-di-pyridyl-(2)-methan wurde nach SPERBER⁶⁾ dargestellt. An Stelle der angegebenen farblosen Verbindung vom Schmp. 138–139° erhielten wir gelbe Nadeln vom Schmp. 129°. Ausb. 12% d. Th.

$C_{12}H_9N_3$ (195.3) Ber. C 74.00 H 4.60 N 21.50 Gef. C 73.30 H 4.70 N 21.50

Verseifung und Decarboxylierung von meso-Cyan-di-chinolyl-(2)- bzw. meso-Cyan-di-pyridyl-(2)-methan zu Di-chinolyl-(2)- bzw. Di-pyridyl-(2)-methan: Das *meso-Cyan-Derivat* wird mit 70-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. erhitzt. Dabei wird gleichzeitig verseift und decarboxyliert. Die Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Einengen der Ätherlösung hinterbleiben die entsprechenden Methane in reiner Form.

Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan (II) und Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan (III): Nach der Methode von LEETE und MARION⁵⁾ werden *Picolyl-lithium* und *Chinolin* umgesetzt. Der Chloroformextrakt wird eingeeengt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Die Fraktion 175–213°/0.05 Torr wird in Äthanol gelöst. Das nach HBr-Zusatz auskristallisierende Hydrobromid wird durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt, mit Natronlauge zerlegt und ausgeäthert. Umkristallisieren aus Äther gibt farblose Kristalle von *Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan*. Schmp. 63–64°. Ausb. 7% d. Th.

Aus der Äthermutterlauge wird durch Einengen *Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan* erhalten und über das Hydrobromid oder über den $ZnCl_2$ -Komplex gereinigt. Schmp. 66–67°.

Die beiden Basen wurden in Form ihrer Farbsalze identifiziert (s. dort).

Pyridinrot-jodid (VIII): 1.7 g *Di-pyridyl-(2)-methan* und 2.7 g *Methylenjodid* werden unter Zusatz von etwas Pyridin vorsichtig erhitzt. Nach ca. 15 Min. ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird in Äthanol gelöst, schwach erwärmt und filtriert. Aus dem roten Filtrat kristallisiert nach Ätherzusatz der Farbstoff aus. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und an einer Säule von standardisiertem Aluminiumoxyd nach BROCKMANN mit Aceton/Methanol (9:1) chromatographiert. Beim Einengen des Eluats kristallisiert das *Pyridinrot* in leuchtend roten Kristallen. Schmp. 195° (Zers.). Ausb. 27% d. Th. λ_{max} 5050 Å ($\epsilon = 12000$), in Äthanol bei 20°.

Das Pyridinrot enthält 2 Moll. festgebundenes CH_3OH als Kristallalkohol, die auch nach Trocknen i. Vak. bei 100° gebunden bleiben.

$C_{12}H_{11}N_2J \cdot 2 CH_3OH$ (374.2) Ber. C 44.90 H 5.10 J 34.00 N 7.50 Rest(O) 8.50
Gef. C 44.84 H 4.96 J 34.15 N 7.54 Rest(O) 8.51

Pyridin-chinolinrot-jodid (XII): Wie vorstehend aus *Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan*. Schmp. 201–203° (Zers.). Ausb. 30% d. Th. λ_{max} 5080 Å ($\epsilon = 14130$), in Äthanol bei 20°.

N,N'-Dimethyl-monomethin-pyridocyanin-jodid (IX): 1.7 g *Di-pyridyl-(2)-methan* werden mit überschüss. *Methyljodid* im Bombenrohr 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält so das *Di-pyridyl-(2)-methan-dijodmethylat* in farblosen Blättchen vom Schmp. 258–260°.

$C_{13}H_{16}N_2J_2$ (453.8) Ber. C 34.50 H 3.55 J 56.00 N 6.20
Gef. C 34.60 H 3.55 J 55.80 N 6.15

Das Dijodmethylat wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Es fallen rote Blättchen aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 314–315° (Zers.). Ausb. 100% d. Th. λ_{\max} 4780 Å ($\epsilon = 31000$), in Äthanol bei 20°.

N,N'-Diäthyl-monomethin-pyridocyanin-jodid (XI): 1.7 g Di-pyridyl-(2)-methan werden mit überschüss. Äthyljodid 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Das Di-pyridyl-(2)-methan-jodäthylat scheidet sich in hellbraunen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen ab; aus Äthanol Schmp. 173–175°. Ausb. 92% d. Th.

Das Jodäthylat spaltet mit Natronlauge Jodwasserstoff ab und bildet die freie Base X als schwerkristallisierbares, zähes, rotes Öl. Dieses wird mit überschüss. Äthyljodid im Bombenrohr 3 Stdn. auf 95° erhitzt, die Reaktionsmasse sodann an Aluminiumoxyd mit Aceton/Methanol (4:1) chromatographiert. Das Eluat wird eingengt und der Rückstand mit wenig Äthanol aufgenommen. Nach Zugabe von wenig Äther kristallisiert der Farbstoff XI in roten Kristallen. Schmp. 223–224°. Ausb. 28% d. Th. λ_{\max} 4850 Å ($\epsilon = 31000$), in Äthanol bei 20°.

$C_{15}H_{19}N_2J$ (354.2) Ber. C 50.90 H 5.40 J 35.90 N 7.90
Gef. C 50.79 H 5.36 J 36.02 N 7.76

[*N*-Äthyl-pyridin-(2)]-[*N*-äthyl-chinolin-(4)]-monomethincyanin-jodid: 1.1 g Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan werden mit überschüss. Äthyljodid im Bombenrohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Äthanol erhält man das Pyridyl-(2)-chinolyl-(4)-methan-dijodäthylat in gelben Kristallen vom Schmp. 239–241°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{19}H_{22}N_2J_2$ (531.8) Ber. C 43.00 H 4.15 J 47.60 N 5.26
Gef. C 42.85 H 4.55 J 46.22 N 5.32

Das Dijodäthylat wird in wäbr. Methanol gelöst und in der Hitze mit Natronlauge versetzt. Die tiefrote Lösung wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Chloroformextrakt eingengt und der Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen. Nach Zusatz von wenig Äther bilden sich tiefrote Kristalle vom Schmp. 187–188°. Ausb. 78% d. Th. λ_{\max} 5250 Å ($\epsilon = 35700$), in Äthanol bei 20°.

$C_{19}H_{21}N_2J$ (403.9) Ber. C 56.40 H 5.20 J 31.40 N 6.95
Gef. C 56.06 H 5.26 J 31.05 N 7.25

[*N*-Methyl-pyridin-(2)]-[*N*-methyl-chinolin-(2)]-monomethincyanin-jodid: 1.5 g Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan werden mit überschüss. Methyljodid im Bombenrohr 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Das entstandene zähe, dunkelrote Produkt wird nach Waschen mit Äther aus Äthanol umkristallisiert. Es scheiden sich rosa Kristalle ab. Schmp. 171° (Zers.). Ausb. 60% d. Th.

Das Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan-jodmethylat spaltet mit Natronlauge Jodwasserstoff ab, wobei eine zunächst zähflüssige, rote Base entsteht, aus der durch Umkristallisieren mit Petroläther eine dunkelrote Verbindung isoliert werden kann. Schmp. 110–111° (Zers.). Ausb. 75% d. Th.

$C_{16}H_{14}N_2$ (234.3) Ber. N 11.93 Gef. N 11.10

Diese Base wird erneut mit überschüss. Methyljodid im Bombenrohr 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Das gebildete Cyanin wird nach Lösen in Methanol an Aluminiumoxyd mit Aceton/Methanol (4:1) chromatographiert. Nach Einengen wird in Äthanol gelöst und nach Zugabe von wenig Äther der Farbstoff in braunen Nadeln zur Kristallisation gebracht. Schmp. 236–238° (Zers.). Ausb. 20% d. Th. λ_{\max} 4950 Å, in Äthanol bei 20°.

Chelatkomplexe: Sämtliche Komplexe können sehr leicht durch Lösen der entsprechenden Basen in Methanol und Zugabe einer methanol. Lösung der wasserfreien Metallhalogenide

erhalten werden wie beim Di-chinolyl-(2)-methan²⁾. Die Schmelzpunkte der dargestellten Komplexe liegen alle über 360°.

Analysen der Komplexe

Di-pyridyl-(2)-methan · ZnCl₂

C₁₁H₁₀N₂ · ZnCl₂ (306.5) Ber. Zn 21.30 Gef. Zn 21.80

Di-pyridyl-(2)-methan · ZnBr₂

C₁₁H₁₀N₂ · ZnBr₂ (395.4) Ber. Zn 16.53 Gef. Zn 15.83

Di-pyridyl-(2)-methan · ZnJ₂

C₁₁H₁₀N₂ · ZnJ₂ (489.4) Ber. Zn 13.35 Gef. Zn 13.32

Brom-di-chinolyl-(2)-methan · ZnCl₂

C₁₉H₁₃BrN₂ · ZnCl₂ (485.5) Ber. Zn 13.50 Gef. Zn 13.29

Brom-di-chinolyl-(2)-methan · ZnBr₂

C₁₉H₁₃BrN₂ · ZnBr₂ (574.4) Ber. Zn 11.43 Gef. Zn 11.62

Brom-di-chinolyl-(2)-methan · ZnJ₂

C₁₉H₁₃BrN₂ · ZnJ₂ (668.4) Ber. Zn 9.78 Gef. Zn 9.83

Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan · ZnCl₂

C₁₅H₁₂N₂ · ZnCl₂ (356.6) Ber. Zn 18.38 Gef. Zn 18.06

Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan · ZnBr₂

C₁₅H₁₂N₂ · ZnBr₂ (445.5) Ber. Zn 14.66 Gef. Zn 14.97

Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan · ZnJ₂

C₁₅H₁₂N₂ · ZnJ₂ (539.5) Ber. Zn 12.10 Gef. Zn 12.30

*N,N'-Dimethyl-bis-benzoxazol-monomethincyaninchlorid · ZnCl₂*¹⁾

C₁₇H₁₅ClN₂O₂ · ZnCl₂ (451.1) Ber. Zn 14.53 Gef. Zn 14.70

Bemerkungen zur Reinheitsprüfung von Substanzen

Zur Reinheitsprüfung von Substanzen werden meist *chemische* Analysen als Kriterium verwendet. Die Komponenten schwer trennbarer Gemische sind jedoch oft in der Zusammensetzung ähnlich und dann u. U. bis zu einem relativ hohen Anteil in der chemischen Analyse *nicht* erkennbar. Eine bessere Reinheitsprüfung ist durch die sehr empfindliche Absorptionsspektralanalyse möglich. Man mißt am besten nach jeder Reinigungsoperation, z. B. Chromatographie, das Absorptionsspektrum und prüft, ob sich das Spektrum ändert. Verunreinigungen sind besonders in den Minima der Absorptionskurve gut zu erkennen. Bei „optischer Konstanz“ ist das Präparat meist als spektralrein anzusehen¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Vgl. hierzu F. WEIGERT, *Optische Methoden der Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1927, S. 181 ff.