

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kioto

Zur Kenntnis der Kondensation von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd

Von Karl Lauer und Masao Horio

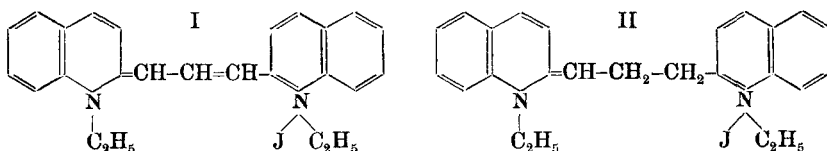
Mit 22 Figuren

(Eingegangen am 1. August 1935)

Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Chinaldin-jodäthylat entsteht ein Kondensationsprodukt, das unter dem Namen Pinacyanol oder Sensitolrot als einer der wichtigsten Sensibilisierungsfarbstoffe im Handel ist¹⁾.

Die Konstitution dieses blauen Farbstoffes wurde in einer großen Zahl von Veröffentlichungen behandelt²⁾, die heute gültige Formel von W. H. Mills und F. M. Hamer aufgestellt³⁾ und schließlich von W. König durch eine Synthese höchstwahrscheinlich gemacht⁴⁾.

Danach ist das Pinacyanol das 1,1'-Diäthyl-carbocyaninjodid (I). Daneben könnte noch die Formulierung II angenommen werden, gegen die jedoch vor allem die tiefe Farbe spricht, die auf weitgehende Konjugation schließen läßt.



¹⁾ D.R.P. 172 118, Frdl. 8, 534.

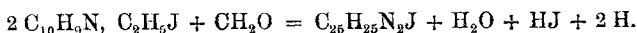
²⁾ O. Fischer, *dis. Journ.* [2] 98, 204 (1920); L. E. Wise u. Mitarb., *Journ. Ind. Engin. Chem.* II, 460 (1919); W. Braunholz, *Journ. chem. Soc., London* 121, 169 (1922).

³⁾ *Journ. chem. Soc., London* 117, 1550 (1920).

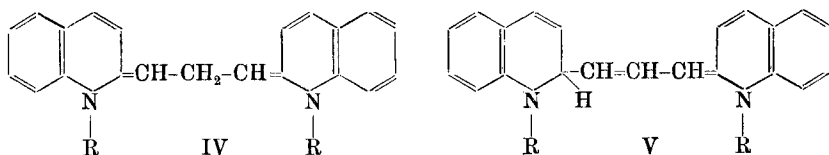
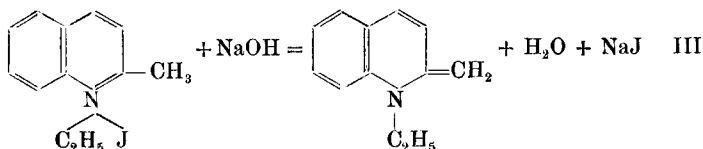
⁴⁾ *Ber.* 55, 3295 (1922).

Kann somit die Formel des Pinacyanols als gesichert gelten, so ist der eigentliche Verlauf der Kondensation keineswegs sichergestellt. Hierzu kommen die einander widersprechenden Angaben über Ausbeuten und Schmelzpunkt, die man im Schrifttum findet.

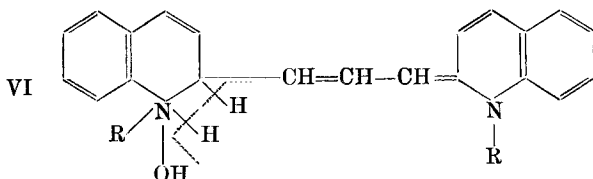
Mills und Hamer formulieren den Reaktionsverlauf schematisch:



Über den eigentlichen Reaktionsverlauf sprechen sich die Verfasser nicht aus. W. König nimmt auf Grund seiner Versuche und aus Analogieschlüssen an, daß durch Einwirkung des Alkalis auf das Chinaldin-jodäthylat über das α -Chinolanol die Methylenbase (III) entsteht, die sich mit Formaldehyd zu IV bzw. V kondensiert.



Letztere Verbindung ist eine starke Base, die durch Wasser teilweise in VI verwandelt wird, woraus durch Dehydrierung, indem Methylenbase als Wasserstoffacceptor wirksam ist, die nicht hydrierte Base entsteht. Auch diese ist eine starke Base, weshalb durch Ionentausch mit vorhandenem Jodid das schwer lösliche Salz sich bildet, das ausfällt (I).



Für die Technik ist an diesem Reaktionsverlauf vor allem von Interesse, daß die Ausbeute demnach niemals über 50%

d. Th. steigen kann. Damit stimmen auch die meisten Angaben des Schrifttums, soweit sie überhaupt Ausbeuten enthalten, überein. So geben Wise und Mitarbeiter 25—28% d. Th. an, F. M. Hamer¹⁾ nennt als höchste Ausbeute 21% d. Th., wobei beide Autoren noch betonen, daß diese Ausbeuten erzielt wurden bei Zusatz von Chinolin-jodäthylat, das eine wesentlich bessere Ausbeute hervorrufen soll.

Bevor wir nun an die Bearbeitung der Kondensation selbst herangingen, schien es notwendig, eine einwandfreie Methode auszuarbeiten, die uns die quantitative Bestimmung des reinen Farbstoffs gestattet.

Analysenmethode

Nach den im Schrifttum angegebenen Methoden ist eine einfache Bestimmung des Farbstoffs bzw. der Reinheit von Rohfarbstoffen nicht durchführbar.

a) Umkrystallisieren: Durch Umkrystallisieren der Rohfarbstoffe aus Methyl- oder Äthylalkohol gewinnt man den Reinfarbstoff. Je nach der Reinheit des Rohproduktes erhält man dabei sehr schwankende Ergebnisse, wie dies Tab. I zeigt. Aus stark verunreinigten Präparaten bekommt man auch durch mehrfaches Umkrystallisieren überhaupt nur unter großen Verlusten einen ganz reinen Farbstoff. Dagegen läßt sich aus reineren Produkten bereits durch einmaliges Umkrystallisieren ein sehr reiner Farbstoff gewinnen, doch ist auch hier der Verlust beträchtlich, etwa 25%.

Tabelle I
Umkrystallisation verschieden reiner Farbstoffe

Reinheit des Rohfarbst. %	Lösungsmittel	Ausbeute %	Reinheit des Reinfarbst. %
53	Äthylalkohol	72	96
54	Methylalkohol	76	100
21	„	67	83
8	„	52	34
9	Äthylalkohol	47	19

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 127, 2796 (1927).

Aus dem Gesagten ergibt sich die technische Bedeutung eines möglichst reinen Rohfarbstoffes, da bei diesem Arbeitsgang ein genügend reiner Farbstoff niemals direkt erhalten wird und man umkrystallisieren muß.

b) Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Pinacyanols ist unscharf und die Angaben im Schrifttum schwanken zwischen 276 und 294°. Wir haben den Schmelzpunkt mehrmals umkrystallisierter Präparate bestimmt und gefunden, daß man je nach den Erhitzungsbedingungen verschiedene Schmelzpunkte findet. In Tab. 2 sind einige unserer Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 2
Schmelzpunkte verschiedener Pinacyanolpräparate

Präparat	Reinheit opt.	Schmp. in °	Erweich.-Punkt in °	Anmerkungen
Pinacyanol M.L.B.	100	286/289	260	langsam erhitzt
desgl. umkryst.	100	286/290	265	schnell „
” Nr. 2 ”	100	292/296	260	langsam „
Nr. 11	96	276/277	260	
	54	241/245	—	” ”
		247/249	—	schnell ”
Nr. 5	53	252/253	—	
Nr. 6	38	238/245	—	

c) Quantitative Halogenbestimmung. Diese ist zu kompliziert und außerdem nicht eindeutig, da auch die Verunreinigungen Jod enthalten.

d) Colorimetrische Gehaltsbestimmung. Diese ist nicht anwendbar, da die Rohfarbstoffe einen von den reinen, umkrystallisierten Farbstoffen und einem Vergleichsfarbstoff (Pinacyanol M.L.B.) stark verschiedenen Farbton aufweisen.

e) Spektro-photometrische Methode. Stark verdünnte Lösungen des Pinacyanols gehorchen unabhängig von Verunreinigungen dem Beerschen Gesetz, soweit es sich um die Extinktionskoeffizienten bei den Wellenlängen der selektiven Absorptionsbanden handelt.

Damit schien uns eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffes in Rohfarbstoffen gegeben.

Das Pinacyanol zeigt zwei deutliche Absorptionsbanden (Fig. 1) bei 606 $\mu\mu$ (im folgenden *A*-Zacke genannt) und bei 561 $\mu\mu$ (im folgenden *B*-Zacke genannt). Tab. 3 zeigt die

Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei diesen Wellenlängen für einige, Pinacyanol enthaltende Produkte. Die mittels eines Zeisschen Spektrodensographen nach Goldberg gemessenen

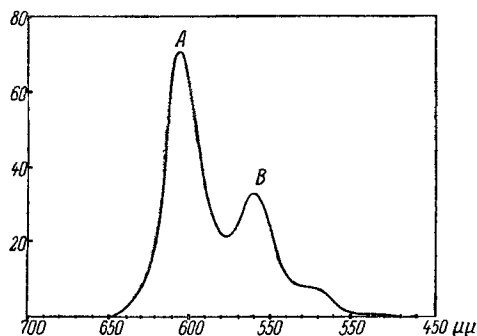


Fig. 1. Extinktionskurve von Pinacyanol
(Alkoholische Lösung, Zacke A 606 $\mu\mu$, B 561 $\mu\mu$)

Höhen der Zacken sind in Millimeter angegeben. Man erkennt aus den Werten der Tabelle, daß das Verhältnis A/A bzw. B/B konstant und nahe dem theoretischen Wert 2 ist.

Tabelle 3
Gültigkeit des Beerschen Gesetzes

Präparat	Konz. in %	Höhe der Zacken in mm		A/A	B/B	Theor.
		A	B			
Pinacyanol M.L.B.	0,0048	70	33	1,89	1,94	2,0
	0,0024	37	17			
Pinacyanol Vers. 6	0,0096	51	23,5	1,96	1,96	2,0
	0,0048	26	12			
Vers. 6 umkr. aus CH_3OH	0,0048	64	29	1,88	1,93	2,0
	0,0024	34	15			
Vers. 8	0,0048	60	26	2,06	2,00	2,0
	0,0024	29	13			

Ermittlung der Reinheit und Ausbeute

Die Kurve wurde mittels eines Zeisschen Spektrodensographen an 4,8·10⁻⁴-prozent. (10⁻⁵ molarer) alkoholischer Lösung bei einer Schichtdicke von 2 cm bestimmt: Die Ordinate zeigt die Extinktion und die Abszisse die Wellenlänge. 1 mm der Extinktionsskala entspricht 0,068 der Extinktion.

Die Konzentration des reinen Pinacyanols ist dann:
 $C = \frac{A}{E \cdot d}$, worin A die Höhe der Zacke A in Millimeter, E der Extinktionskoeffizient ist.

Als Vergleichspräparat wurde ein Pinacyanol verwendet, dessen Reinheit sich bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr steigerte.

Auch beim Vorhandensein von Verunreinigungen bleibt das Verhältnis der Höhen der Zacken A und B praktisch genügend konstant, so daß sich die grundsätzliche Möglichkeit der spektrophotometrischen Reinheitsbestimmung ergab. In der Tab. 4 haben wir einige Beispiele zusammengestellt, die zeigen, daß das Höhenverhältnis A/B von der Reinheit der verwendeten Farbstoffe weitgehend unabhängig und genügend konstant ist.

Tabelle 4

Konstanz des Höhenverhältnisses A/B für verschieden reine Farbstoffe

Pinacyanol	Konz. in %	Höhe der Zacken in mm		A/B
		A	B	
Rein, umkrystallisiert	0,0048	70	31	2,23
	0,0024	36	16	2,25
M. L. B.	0,0048	70	33	2,12
	0,0024	37	17	2,18
Versuche in H_2O	0,0120	39	17	2,29
	0,0060	19,5	9	2,17
Versuche in CH_3OH	0,0120	15	7	2,14
Versuche in Pyridin	0,0120	16	7,5	2,14
Versuche in Pyridin aus CH_3OH	0,0048	14	6,5	2,15

Da die Höhe der Zacken die Extinktion $E = (e \cdot c) = (\log. J/J_0)$ bei deren Wellenlängen ist, zeigt das Verhältnis der Extinktionen zweier Lösungen direkt das Verhältnis der beiden Konzentrationen an. Alle unsere Versuche wurden mittels dieser Methode ausgewertet und der Reinheitsgrad der Farbstoffpräparate aus den Extinktionskoeffizienten der A -Zacken berechnet. Zur Kontrolle dienen die B -Zacken. Die wahre Ausbeute an Farbstoff ergibt sich als Produkt aus Menge Rohfarbstoff und Reinheitsgrad.

Umstände, die den Ablauf der Reaktion beeinflussen

a) Lösungsmittel. Im Schrifttum ist eine große Anzahl von Lösungsmitteln für die Kondensation angegeben. Wir haben uns darauf beschränkt, den Einfluß von Wasser, Äthylalkohol und Pyridin zu untersuchen. Wasser kommt als technisch einfachstes Lösungsmittel in Betracht, in Alkohol sind fast alle im Schrifttum beschriebenen Versuche ausgeführt worden und Pyridin schließlich wurde als basisches Lösungsmittel ausgewählt.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefaßt. Für die Kondensation wurde Chinaldin-jodäthylat: NaOH: CH₂O im Molverhältnis 1:2:4 verwendet. Man erkennt aus den Versuchsdaten, daß die höchste Rohausbeute in Alkohol erzielt wird, die Reinausbeute in Wasser dagegen wesentlich höher liegt. Pyridin wirkt in jeder Hinsicht ungünstig.

Vor allem ergibt sich, daß eine möglichst weitgehende Dissoziation des Alkalis dem Reaktionsablauf günstig ist. Die Löslichkeit des Chinaldin-jodäthylats scheint demgegenüber vollständig zurückzutreten.

Tabelle 5

Ausbeute und Qualität des Pinacyanols aus verschiedenen Lösungsmitteln

Nr.	Lösungsmittel	Rohfarbstoff in % d. Th.	Reinheit in %	Ausbeute in % d. Th.
1	Wasser	74	21	15,5
2	Äthylalkohol abs.	80	9	7,2
3	Pyridin	59	9	5,3

b) Formaldehyd. In Fig. 2 ist der Einfluß der Formaldehydmenge auf die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Die Verwendung von 100—200% d. Th. Formaldehyd führt zum günstigsten Ergebnis. Bei Verwendung eines größeren Überschusses nimmt die Reinheit linear ab, während die Rohausbeute (in Wasser unlösliche Körper) ziemlich lange unverändert bleibt.

Ein Überschuß an Formaldehyd führt zu anderen Produkten, wie man an der starken Färbung des Filtrates erkennt. Es ist uns aber auch gelungen, den Verlauf eines Teiles dieser Nebenreaktionen aufzuklären, da wir aus einem Versuch mit 8 Mol. Formaldehyd das 2-Äthylchinolin isolieren und identifizieren konnten.

Einfluß der Menge Formaldehyd

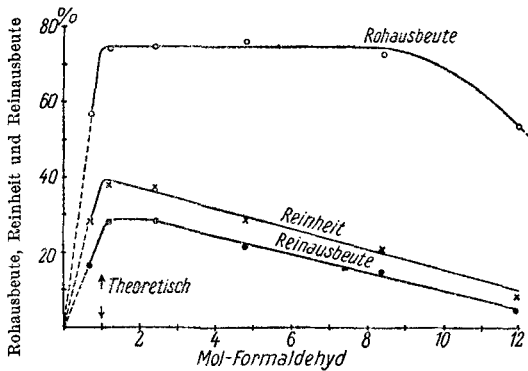
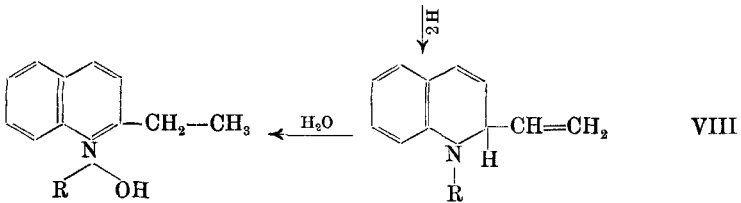
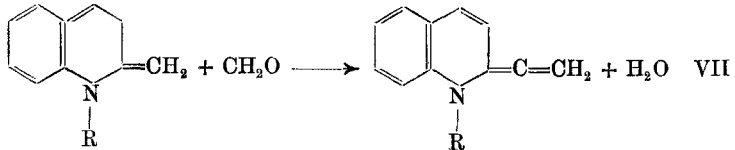


Fig. 2.

Molverhältnis Chinaldin-jodäthylat: NaOH = 2:4. Temperatur 100°

Die Entstehung von Äthylchinolin bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd kann auf Grund unserer Versuche als Bestätigung des von W. König aufgestellten Reaktionsschemas gelten. Die folgenden Formeln zeigen den Weg, auf dem wir die Entstehung des Äthylchinolins allein für möglich halten:

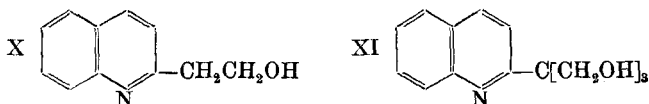


Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Äthylchinolins bestünde noch darin, daß sich Formaldehyd direkt an Methylchinolin anlagert. A. Ladenburg hat als erster beobachtet, daß aus Formaldehyd und Chinaldin ein Anlagerungsprodukt nachstehender Konstitution entsteht¹⁾ (X). W. Koenig hat dann gezeigt, daß diese Anlagerung weitergeht, bis schließlich das Trimethylol-chinaldin (XI) die Endstufe darstellt²⁾.

Diese Anlagerung des Formaldehyds an Chinaldin erfolgt nicht an Chinaldin-jodäthylat, wie wir feststellten. Weiter verläuft diese Reaktion nicht nach dem angegebenen Schema in Gegenwart von Alkalien unter den Bedingungen, unter denen sich Pinacyanol bildet. Wir haben schließlich vergeblich versucht, aus dem Ladenburgschen Alkin (X) Äthylchinolin oder Pinacyanol zu erhalten. Man muß also wohl annehmen, daß auch die Synthese des Äthylchinolins wie die des Pinacyanols über die Methylenbase erfolgt.

Nun wird auch klar, in welcher Form das Chinaldin als Wasserstoffacceptor wirksam ist. Nicht die Methylenbase, die wohl in Gegenwart von Formaldehyd sofort mit diesem reagieren wird, wird hydriert, sondern die Zwischenstufe (VII) der Äthylchinolinsynthese.

Im weiteren Verlauf wird gezeigt werden können, daß die dehydrierende Wirkung dieser Zwischenstufen eine relativ sehr große sein muß, was bei Betrachtung von VII ohne weiteres einleuchtet.



c) Menge des Alkalis. In Fig. 3 ist der Einfluß der Alkalimenge auf die Ausbeute dargestellt. Man erkennt wie bei den Versuchen mit verschiedenen Mengen Formaldehyd den günstigen Einfluß eines genügenden Überschusses an Alkali. Steigt dieser über ein Mol, dann sinkt die Reinheit des Rohfarbstoffes sehr rasch, während die Rohausbeute unverändert bleibt. Auch hier laufen Nebenreaktionen einher,

¹⁾ Ber. 27, 2689 (1894), Th. Methner.

²⁾ Ber. 32, 223 (1899).

die zu unlöslichen Produkten führen, deren Natur wir nicht aufklären konnten.

d) Spezifische Wirkung der Alkalien. Verwendet man an Stelle der Natronlauge Kalilauge, dann steigt die Reinausbeute an. Diese Erscheinung ist bei vielen anderen

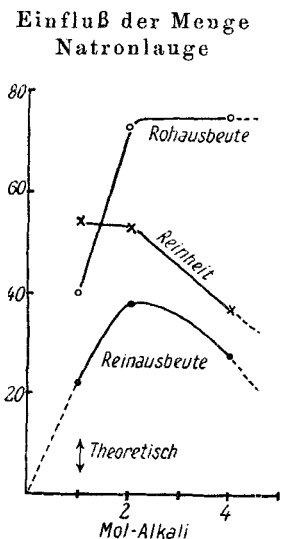


Fig. 3. Molverhältnis Chinaldinjodäthylat : $\text{CH}_2\text{O} = 2 : 1$. Temperatur 100°

Abhängigkeit der Ausbeute, Reinheit und Rohausbeute von den Alkalien

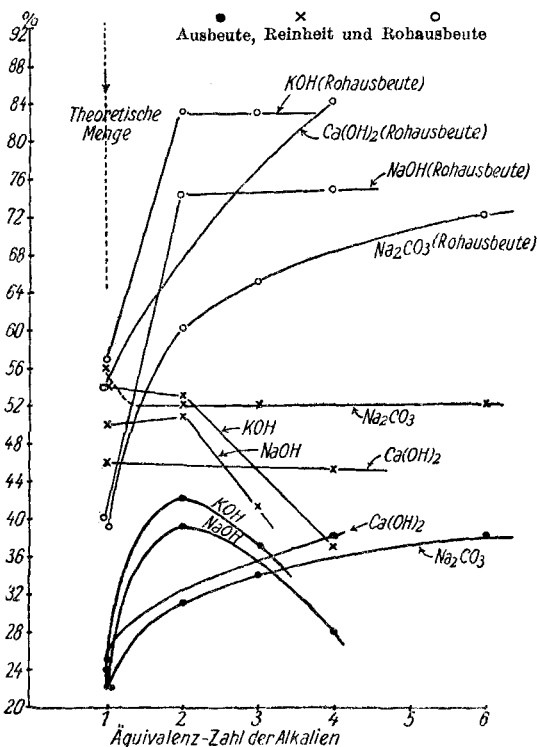


Fig. 4. Mol-Verhältnis Chinaldin-jodäthylat : $\text{CH}_2\text{O} = 2 : 1$

Reaktionen zu beobachten. Fig. 4 zeigt die dabei auftretenden Erscheinungen. Auch bei Verwendung von Kaliumhydroxyd liegt das Wirkungsoptimum bei etwa 100% d. Th. Überschuß. Daraus darf man wohl schließen, daß diese Menge an Hydroxylionen und daneben eine starke Alkalität der Lösung notwendig ist, wenn die Bildung von Pinacyanol glatt verlaufen soll. Dies stimmt auch gut überein mit den vorher geschil-

derten Beobachtungen, wonach auch die Nebenreaktionen über die Methylenbase verlaufen, zu deren Bildung das Alkali notwendig ist.

Daß nicht die alkalische Reaktion des Mediums allein entscheidend ist, zeigen die Versuche mit Pyridin als Lösungsmittel, sowie der Ersatz der Alkalien durch Calciumhydroxyd oder Soda (Fig. 4). Bei Verwendung dieser liegen die günstigsten Verhältnisse erst bei viel höheren Konzentrationen, wobei die Soda an Wirksamkeit noch von dem schwer löslichen Calciumhydroxyd übertroffen wird.

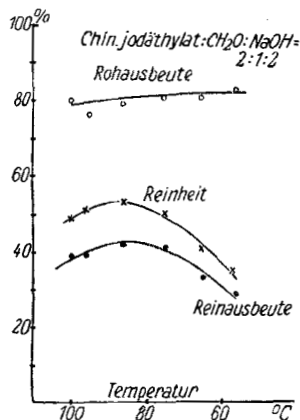


Fig. 5. Chin.-jodäthylat:CH₂O:NaOH = 2:1:2

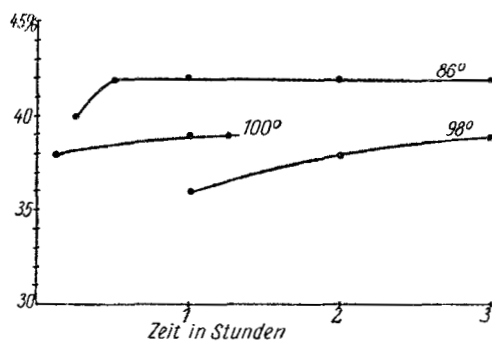


Fig. 6. Abhängigkeit der Ausbeute von der Erhitzungszeit

e) Temperatur und Dauer der Versuche. Diese beiden Faktoren spielen eine merkliche Rolle, die aus den Figg. 5 u. 6 zu erkennen ist. Am besten arbeitet man bei 80—90°.

f) Verschiedene Zusätze, die die Ausbeute an Pina-cyanol beeinflussen sollen. Im Schrifttum ist eine größere Anzahl von Beobachtungen mitgeteilt, die bemerkenswerte Schlüsse auf den Verlauf der Reaktion zulassen würden, wenn sie zutreffend wären.

Einmal soll Zusatz von Chinolin-jodäthylat die Ausbeute erhöhen¹⁾, weiter soll Luft oder Sauerstoff die Ausbeute herabsetzen und schließlich soll die Kondensation des Chinaldin-jodäthylats in Gegenwart von Jodkali besser vonstatten gehen.

¹⁾ L. E. Wise u. Mitarb., vgl. Anm. 2, S. 305 und Anm. 1, S. 307.

Alle diese Angaben sind nicht, oder wenigstens nur mit starker Einschränkung richtig. An und für sich wäre eine günstige Wirkung des Chinolin-jodäthylats verständlich, das einmal als Wasserstoffacceptor wirksam sein könnte und damit die Menge des sonst für diesen Zweck verbrauchten Chinaldin-jodäthylats herabsetzen würde. Außerdem könnte man sich vorstellen, daß ein Teil des bei der Kondensation zur Bildung des Salzes notwendigen Jods vom Chinolin-jodäthylat geliefert wird und auch dadurch die Ausbeute verbessert würde. Diese Überlegung veranlaßte wohl auch Wise und Mitarbeiter, in Gegenwart von Jodkalium zu arbeiten.

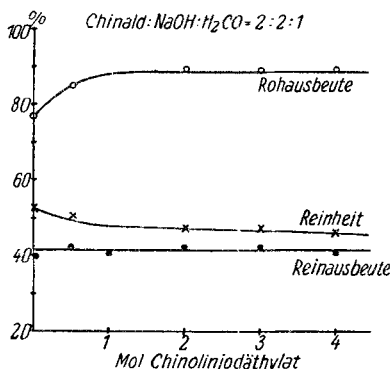


Fig. 7. Einfluß von Chinolin-jodäthylat auf die Ausbeute.
Chinald.: CH_2O : NaOH = 2:1:2

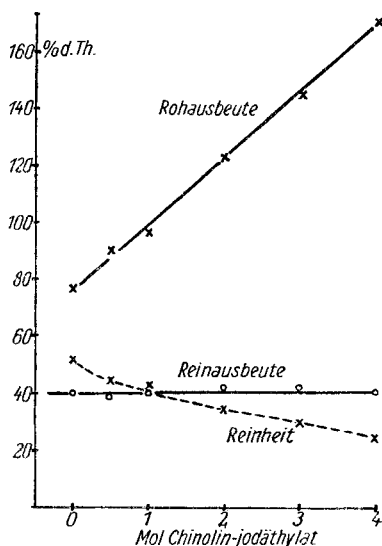


Fig. 8. Einfluß des Chinolin-jodäthylats bei gleichzeitiger Steigerung der Alkalimenge. Chinaldin:Chinolin: NaOH : CH_2O = 2:x:(2+x):1

Unsere in den Figg. 7, 8 und 9 zusammengefaßten Versuche zeigen jedoch die vollkommene Wirkungslosigkeit des Chinolin-jodäthylates. Fig. 7 läßt erkennen, daß mit steigender Menge Chinolin-jodäthylat bei gleichbleibender Alkalimenge die Rohausbeute anfänglich etwas ansteigt, daß gleichzeitig damit aber die Reinheit des erhaltenen Farbstoffes abnimmt und die Ausbeute an Pinacyanol unverändert bleibt.

Nach dem vorstehend über eine der Nebenreaktionen, die wohl die wichtigste sein wird, Gesagten, ist dies auch nicht

anders zu erwarten. Aus dem Chinolin-jodäthylat kann sich eine der Methylenbase ähnliche Stufe nicht bilden, so daß sich auch eine dehydrierende Wirkung nicht bemerkbar machen kann.

Die unrichtige Beobachtung, daß Chinolin-jodäthylat die Farbstoffbildung erhöht, wurde dadurch verursacht, daß man bei den Versuchen einen zu großen Überschuß an Alkali verwendete. Fig. 8 zeigt, daß bei gleichmäßigem Anstieg der Mengen Chinolin-jodäthylat und Alkali auch die Rohausbeute stark ansteigt, während jedoch die Reinheit ebenso stark abfällt, so daß das Endergebnis wieder eine unveränderte Menge an Pinacyanol ist.

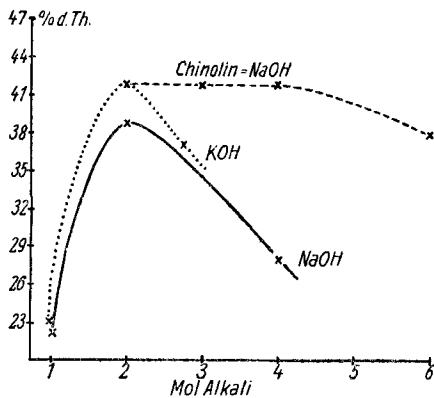


Fig. 9

Abhängigkeit der Ausbeute von der Menge Alkali in Anwesenheit u. Abwesenheit von Chinolin-jodäthylat

Chinaldin : Chinolin : CH_2O
= 2 : 2 : 1

mit Chinolin-jodäthylat

x - - - x

ohne Chinolin-jodäthylat

x — x

desgl. x . . . x KOH
statt NaOH

Das Chinolin wirkt daher in keiner Weise bei der Reaktion mit, wenn man davon absieht, daß aus ihm entstehende Produkte den Farbstoff verunreinigen. Auch eine Wirkung durch Abgabe von Jodion an Pinacyanol oder eine Zwischenstufe ist nicht vorhanden. Wir haben darüber hinaus versucht, einen Einfluß von zugesetztem Jodäthyl oder Jodkalium festzustellen, wie Tab. 6 zeigt, ohne Erfolg.

Die Hydrierung des Chinolins verläuft nicht übermäßig leicht, so daß unter Umständen durch andere Zusätze, die dehydrierende Wirkung zeigen, eine vorteilhafte Wirkung zu erwarten gewesen wäre. Wir haben in Tab. 9 einige Versuche zusammengestellt, die mit derartigen Zusätzen ausgeführt wurden. Man erkennt die sehr ungünstige Wirkung derartigen Stoffe auf die Ausbeute an Pinacyanol.

Tabelle 6

Einfluß von Jodäthyl oder KJ auf die Ausbeute.
Chinaldin-jodäthylat: $\text{CH}_2\text{O}:\text{NaOH} = 2:1:2$

Nr.	Zusatz	Mol.	Rohausbeute	Reinheit	Ausbeute
55	ohne	0	58	78	45
58	Jodäthyl	2	51	79	40
59	„	3	92	36	33
43	KJ	1	83	50	41
44	KJ	2	75	53	40

Schließlich sind in Tab. 7 auch die Versuche enthalten, die wir gemacht haben, um die behauptete, ungünstige Wirkung von Luft oder Sauerstoff zu bestätigen. Die beiden haben auf die Ausbeute gar keinen Einfluß, während Stickstoff ungünstig wirkt, so daß man wohl annehmen darf, daß Sauerstoff sogar notwendig ist.

Tabelle 7

Einfluß der Atmosphäre auf die Farbstoffausbeute.
Chinaldin-jodäthylat: $\text{NaOH}:\text{CH}_2\text{O} = 2:2:1$

Nr.	Atmosphäre über der Lösung	Rohfarbstoff %	Reinheit %	Ausbeute % d. Th.
14	Luft	75	53	40
41	Sauerstoff	79	53	42
42	Stickstoff	81	46	37

Alle jene unrichtigen Beobachtungen sind deshalb unrichtig, weil sie sich auf Rohfarbstoff beziehen, der in allen Fällen sehr stark verunreinigt ist. Wurden jedoch die Ausbeuten bestimmt aus umkrystallisierten Farbstoffpräparaten, dann muß die Methodik ungenügend gewesen sein.

Zusammenfassung

Als Ergebnis unserer Versuche kann festgestellt werden, daß das von W. König aufgestellte Reaktionsschema als zutreffend anzunehmen ist und daß eine der wichtigen Nebenreaktionen im Aufbau von 2-Äthyl-chinolin besteht, in deren Verlauf die bei der Pinacyanobildung frei werdenden zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden.

Für den Reaktionsverlauf sprechen die folgenden Beobachtungen:

1. Die für die höchste Ausbeute anzuwendende Menge von 2 Mol. Alkali, also 100% d. Th. Überschuß.

2. Die Unwirksamkeit von Chinolin-jodäthylat, Dehydrierungsmitteln, Jodäthyl und Jodkalium.

3. Der Nachweis von 2-Äthylchinolin-jodäthylat als Nebenprodukt.

4. Die erreichbare Höchstausbeute von 45% d. Th.

5. Die Ergebnisse unserer Versuche, den Einfluß der Reihenfolge, in der die einzelnen Reaktionspartner zusammengebracht werden, auf die Ausbeute festzulegen (Tab. 8). Es zeigte sich eine Bestätigung der übrigen Beobachtungen, wonach ein Überschuß an Alkali ebenso schädlich ist wie ein zu großer Überschuß an Formaldehyd.

Tabelle 8

Einfluß der Reihenfolge, in der die Komponenten zugesetzt wurden.

Chinaldin-jodäthylat : NaOH : CH₂O — 2 : 2 : 1.

Wo nichts anderes bemerkt, wurden 0,6 g Chinaldin-jodäthylat, 0,5 ccm NaOH 16-prozentig, 0,1 ccm Formaldehyd 36-prozentig und 50 ccm Wasser verwendet

Nr.	Bedingungen	Rohfarbstoff in %	Reinheit %	Ausbeute %
12	Chinaldinjodäthylat in H ₂ O gelöst, Formaldehyd zugesetzt, NaOH auf einmal zugegeben	73	54	39
20	Wie vorher, NaOH in 20 Min. zugetropft	65	49	32
13	Wie vorher, Formaldehyd und NaOH wurden gleichzeitig eingetropft	75	53	40
14	Wie vorher, Zusatz von Formaldehyd-NaOH auf einmal	76	53	40
15	NaOH in Wasser vorgelegt, Chinaldin-formaldehyd gemischt in 20 Min. eingetropft	72	37	27
16	NaOH-CH ₂ O in 35 ccm H ₂ O vorgelegt, Chinaldinlösg. in 15 ccm H ₂ O auf einmal zugesetzt	53	28	15
17	NaOH vorgelegt, Chinaldinlösg. zugesetzt und sofort Formaldehyd auf einmal zugegeben	78	46	36
18	Wie vorher, Formaldehyd in 20 Min. zugetropft	70	37	26
19	Wie 18, unter Verwendung von 0,9 ccm NaOH 16-prozentig	74	28	21

Tabelle 9

Wirkung von Dehydrierungsmitteln auf die Ausbeute
Chinal. : NaOH : CH₂O = 2 : 2 : 1

Nr.	Zusatz	Rohfarbstoff %	Reinheit %	Ausbeute %
64	Benzoehinon (2 Mol.)	120	13	16
65	Chinhydron (2 Mol.)	96	22	21
66	Arsensäure	Keine Farbstoffbildung		Verharzung

Versuche zur Sensibilisierung

Vom technischen Standpunkt ist für die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffpräparates von Bedeutung die Menge Farbstoff, die die gewünschte Wirkung erzielt, und die Wirkung von Verunreinigungen des Farbstoffs auf das photographische Material.

Die sensibilisierten Platten wurden auf ihre Farbempfindlichkeit mittels eines Gitterspektrographs mit neutralem Keil vor dem Spalt untersucht. Die Belichtung erfolgte durch eine Wolframfadenlampe von 500 Watt. Die Wellenlängenskala wurde mit einer Genauigkeit von mehr als 1μ mittels eines Eisenbogens geeicht.

Zur Bestimmung der objektiven Farbenempfindlichkeit wurden die Aufnahmen mittels eines selbstregistrierenden Photometers nach Kipp ausgewertet. Die Figg. 10—22 zeigen eine Reihe derartiger Photometerkurven.

Aus den Figuren ist ersichtlich, daß bei den angewendeten Mengen Farbstoff bis zu etwa 50-prozent. Farbstoff keine nennenswerte Erscheinung zu beobachten ist, bei geringerer Reinheit des Farbstoffs nimmt die sensibilisierende Wirkung natürlich ab. Da zur Sensibilisierung ein großer Überschuß an Farbstoff verwendet wird, macht sich die Reinheit erst bei relativ sehr unreinen Farbstoffen bemerkbar (Figg. 10—16).

Verwendet man zur Sensibilisierung geringere Mengen Farbstoff, dann verändern sich die Verhältnisse etwas (Figg. 15 bis 17). Die ungefähre Wirksamkeit läuft dann parallel mit der Stärke des Farbstoffs.

Wesentlich vom technischen Standpunkt ist die Feststellung, daß durch die Verunreinigungen die Haltbarkeit der sensibilisierten Platten nicht vermindert wird. Leider sind

alle Platten, die wir für diese Untersuchung verwenden wollten, auch die nichtsensibilisierten, bei viermonatlichem Aufbewahren

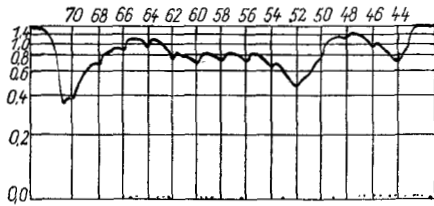


Fig. 10, 100-prozentig

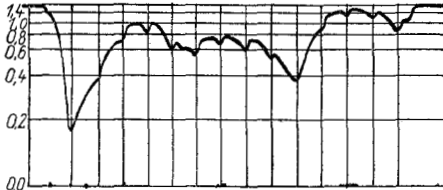


Fig. 11, 54-prozentig



Fig. 12, 38-prozentig

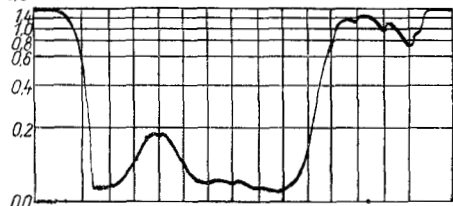


Fig. 13, 9-prozentig

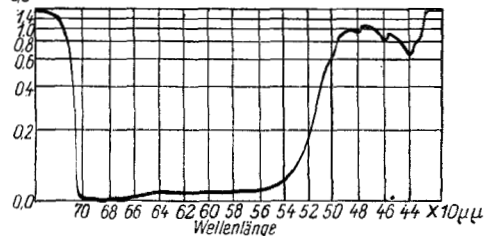


Fig. 14, nicht sensibilisiert

Fig. 10—14. Empfindlichkeit der sensibilisierten Platte bei Verwendung verschieden reiner Farbstoffe

bei etwa 20° durch Verschleiern für genaue Messungen unbrauchbar geworden. Immerhin aber erkennt man aus den

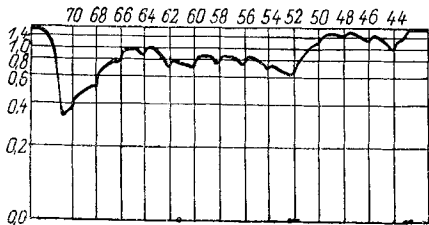


Fig. 15, 100-prozentig

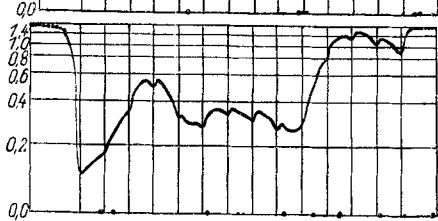


Fig. 16, 54-prozentig

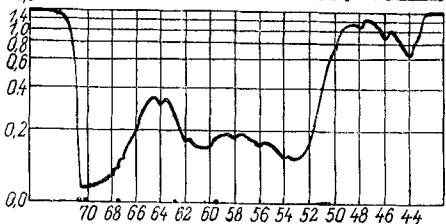


Fig. 17, 38-prozentig

Fig. 15—17. Sensibilisiert mit der Hälfte der Farbstoffmengen der Figg. 10—14

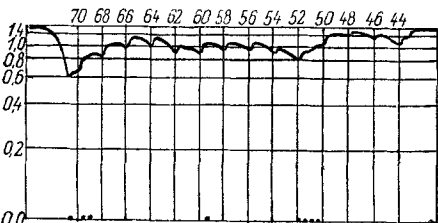


Fig. 18, 100-prozentig

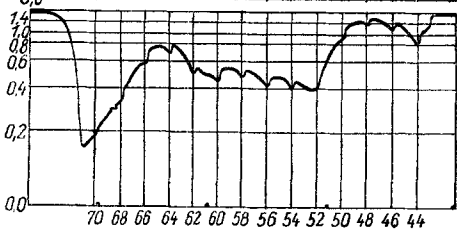


Fig. 19, 38-prozentig

Figg. 18—19. Empfindlichkeit nach 3 Tagen

Photometerkurven 20—22, daß eine nennenswerte Abnahme der sensibilisierenden Wirkung nicht erfolgt ist. In diesen Figuren ist die Linie, die durch die Verschleierung der Platte erzeugt wird, als Verschleierungslinie bezeichnet. Die darüber verlaufende Linie ist die Photometerkurve. In Figg. 20 und 21

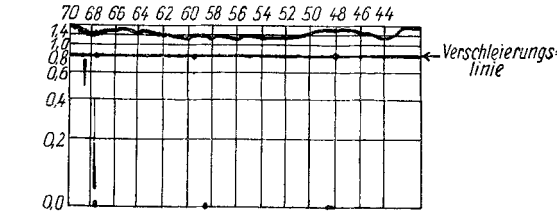


Fig. 20,
100-prozentig

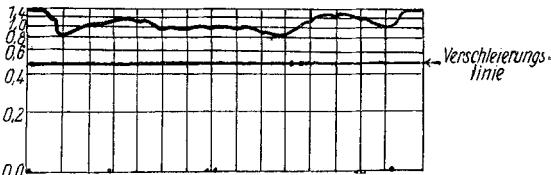


Fig. 21,
54-prozentig

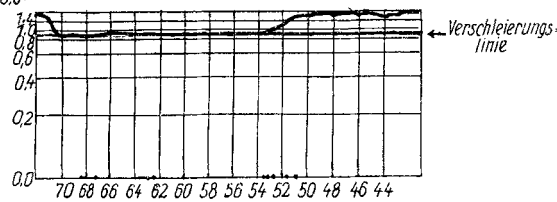


Fig. 22,
unbehandelt

Figg. 20—22. Empfindlichkeit nach 4 Monaten

liegt diese im Gebiet zwischen 480 bis 680 über der Verschleierungslinie, in Fig. 22, dem der nichtsensibilisierten Platte, geht sie im Gebiet der Sensibilisierung zwischen 680 und 500 unter die Verschleierungslinie.

Beschreibung der Versuche

Chinaldin. Hergestellt nach O. Doebner und W. v. Miller [Ber. 16, 2465 (1883)] aus Anilin und Paraldehyd. Sdp. 246/47°.

Chinaldin-jodäthylat. Hergestellt nach A. Miethe u. F. Bode [Ber. 37, 2011 (1904)]. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmp. 227°.

Formaldehyd, käufliche Lösung, analysiert nach Romijn: 36-prozent.

Pinacyanol. Die Versuchsbedingungen sind aus den Tabellen und Figuren zu ersehen. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Isolierung und Identifizierung des 2-Äthylchinolin-jodäthylats

6 g Chinaldin-jodäthylat wurden mit 500 ccm Wasser unter Rühren auf 95° erhitzt, 2,4 g CH₂O und 6,4 g NaOH 25-prozent. zugetropft und 1 Stunde bei 95° gehalten. Nach 10 Stunden wurde filtriert, mit kaltem Wasser neutral und dann mit heißem Wasser gewaschen, bis dieses nur wenig gefärbt abläuft. 3,65 g Farbstoff 19-prozent. = 14,4% d. Th.

Der Rohfarbstoff wurde 4-mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht die wäßrigen Auszüge auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand, eine braune, schmierige Masse aus Äthylalkohol, Benzol, Methylalkohol, Eisessig und schließlich mehrmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

Es wurden schließlich 0,22 g eines jodhaltigen Körpers als gelbe, nadelige Krystalle erhalten, die bei 222—223° schmolzen.

0,0251 g Subst.: 0,0208 g AgJ. — C₁₃H₁₆NJ Ber. J 40,55 Gef. J 40,48.

Der Schmelzpunkt einer Mischung des erhaltenen Jodäthylats mit einem 2-Äthylchinolin hergestelltem Jodäthylat vom Schmp. 223—224° lag bei 222—223°.

Eine Mikro-Molekulargewichtsbestimmung ergab in 5 Versuchen einen Durchschnitt von 310, theor. 313.

Sensibilisierung

Handelsplatten (Ilford Spezial Rapid Plate) wurden nach den Angaben von E. v. Angerer¹⁾ sensibilisiert.

Stammlösung: 5 mg Farbstoff in 25 ccm Alkohol 95-prozent. gelöst und filtriert. Boraxwasser 1-prozent.

Das Sensibilisierungsbad wird vor jedem Versuch frisch angesetzt: 5 ccm Stammlösung, 20 ccm Alkohol 95-prozent., 45 ccm Boraxlösung.

Die Platten werden 2 Minuten in destilliertem Wasser geweicht, kommen 4 Minuten in das bewegte Sensibilisierungsbad, werden anschließend 4 Minuten lang in 95-prozent. Alkohol gebadet, gewaschen und in einer Ventilator-kammer in 8 Minuten getrocknet.

Aufnahmen. Die Platten wurden im Gitterspektrographen hinter die Wellenlängenskala eingesetzt, mittels einer 500-Watt-Wolframfadenslampe 20 Sekunden belichtet. Entwickelt mit Methol-Hydrochinon-Entwickler, 5 Minuten bei 10°.

Photometerkurven. Die Schwärzung der Platten wurde mittels eines registrierenden Photometers nach Kipp gemessen. In den Figuren sind als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Schwärzung angegeben.

Die durch die unbelichteten Stellen tretende Lichtintensität ist J , die durch den geschwärzten Teil austretende J' , die Schwärzung ist dann $\log J/J'$. Die Punkte auf der Abszissenachse zeigen den Galvanometerausschlag, der der Intensität J^0 entspricht, die Nullschwärzung (— einfallende Lichtstärke).

Die Einbuchtungen in den Kurven sind durch den Schatten der Wellenlängenskala verursacht.

¹⁾ Wissenschaftliche Photographie, Leipzig 1931, S. 50.