

Fluoreszierende Derivate der 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure

Von GÜNTHER DREFAHL und GERD KÖLLNER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Darstellung und Eigenschaften von fluoreszierenden Derivaten der 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure werden beschrieben und mit den entsprechenden Stilbenverbindungen verglichen.

Derivate der 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfosäure, die sich als optische Aufheller oder Lichtschutzmittel eignen, sind schon seit etwa 30 Jahren untersucht und vielfach auch technisch verwertet worden¹⁾. Im Gegensatz dazu findet sich in der Literatur kein Hinweis dafür, daß auch die schon 1926 von P. RUGGLI²⁾ beschriebene 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure in ähnlicher Weise bearbeitet worden wäre.

Ganz allgemein sollte man für das Tolanderivat eine Erhöhung des Fluoreszenzvermögens erwarten. Wenn auch das Konjugationsvermögen einer C—C-Dreifachbindung geringer ist als das der C=C-Doppelbindung³⁾, so bewirkt doch die Dreifachbindung eine Festlegung des Systems dergestalt, daß Torsionsschwingungen eingeschränkt werden, welche ihrerseits eine strahlungslose Desaktivierung der Anregungszustände begünstigen würden⁴⁾.

Nicht zuletzt würde auch die Verminderung der Fluoreszenz der Stilben-derivate durch photoinduzierte Umlagerung eines gewissen Prozentsatzes der trans-Form in die fluoreszenzunfähige cis-Form beim Tolansystem entfallen. Gerade diesem Punkt muß man hier einige Beachtung schenken, denn wie erst in neuerer Zeit von F. MASHIO und Y. KIMURA einerseits⁵⁾ und von

1) Dtsch. Bundes-Pat. 818344, Schwz. P. 273854, Ö. P. 168585, Schwz. P. 275767, Dtsch. Bundes-Pat. 752677, Ö. P. 188687.

2) P. RUGGLI u. E. PEYER, *Helv. chim. Acta* **9**, 929 (1926).

3) H. A. STAAB, *Einführung in die theor. organ. Chemie*, 2. Aufl. S. 139, 320, 350, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960.

4) ebenda S. 305, 340, 405.

5) F. MASHIO u. Y. KIMURA, *Kogyo Kagaku Zasshi* **62**, 113 (1959); *C. A.* **57**, 8481f (1962).

H. THEIDEL andererseits⁶⁾ gezeigt wurde, beeinträchtigt diese in Lösung stattfindende Umlagerung die Verwendung der Aufheller der Stilbenreihe, zumal die entstehende cis-Form zu Zellulosefasern eine geringere Affinität als die trans-Form zeigt.

Die von uns durchgeführten Bestrahlungsversuche bestätigen in Verbindung mit den zugehörigen UV-Absorptionsspektren diese Angaben. In Abb. 1 sind die UV-Spektren der 4,4'-Bis-acetamino-stilben-2,2'-disulfosäure und

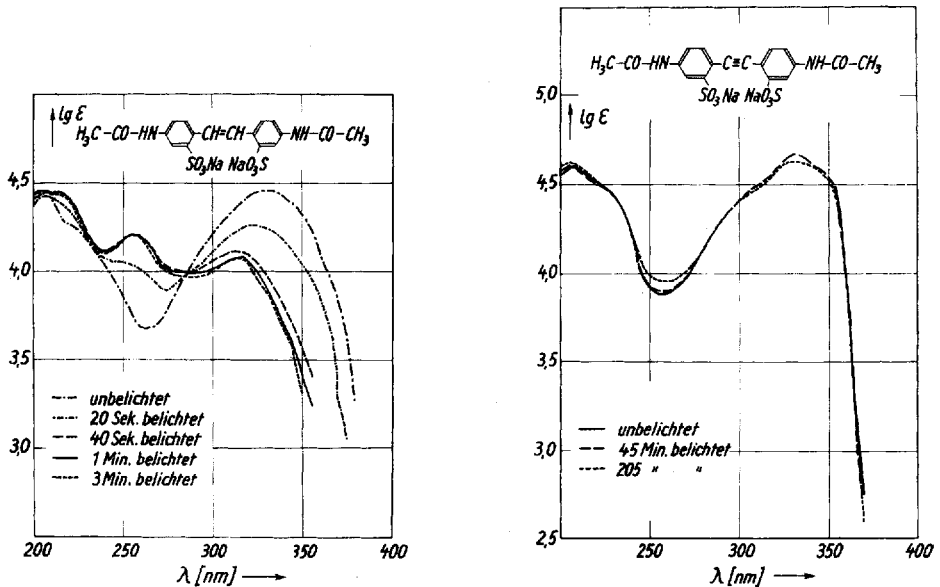


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit UV-Licht

der 4,4'-Bisacetamino-tolan-2,2'-disulfosäure (Di-Na-Salze, in wässriger Lösung) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit UV-Licht dargestellt. Beim Stilbenderivat ist schon nach weniger als 1 Minute Umwandlung in ein Gleichgewichtsgemisch der trans- und cis-Form eingetreten, zu erkennen am Auftreten des isobestischen Punktes bei $\lambda = 285$ nm, des cis-Peaks bei $\lambda = 255$ nm, sowie einer charakteristischen Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda = 330$ nach 315 nm⁶⁾. Die Tolanverbindung zeigt auch nach wesentlich längerer Belichtungsdauer diese Erscheinungen nicht; man kann lediglich einen geringen Extinktionsabfall feststellen. Auch rein visuell kann man die verschiedene Beständigkeit feststellen: Im Gegensatz

⁶⁾ H. THEIDEL, Angew. Chem. **75**, 644 (1963); Melliand Textilber. **45**, (5) 514 (1964); C. A. **61**, 7143d (1964).

zum Tolanderivat beobachtet man beim Stilbenderivat schon nach kurzer Belichtungsdauer eine starke Abnahme der sichtbaren Fluoreszenz. Nach mehr als zweistündiger Belichtung kann sich allerdings auch bei verschiedenen Tolanverbindungen (vor allem bei Harnstoffabkömmlingen) eine tiefergehende Änderung des UV-Spektrums zeigen. In den letzten Jahren sind solche Photoreaktionen bei Tolanen näher untersucht worden⁷⁾; die Aufklärung der möglichen Reaktionsprodukte wurde jedoch im vorliegenden Falle nicht versucht.

Bei der 4,4'-Bisureido-stilben-2,2'-disulfosäure trat insofern eine Besonderheit auf, als sich diese Substanz auch in festem Zustand bei Belichtung mit UV- oder Tageslicht in das cis-trans-Gemisch umzulagern scheint.

Die 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure ist aus der technisch im größeren Maßstab hergestellten 4,4'-Dinitro-stilben-2,2'-disulfosäure nach P. RUGGLI erhältlich²⁾. Das Verfahren wurde allerdings von uns dahingehend abgeändert, daß die Reduktion der Dinitrotolan-disulfosäure in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit Dithionit vorgenommen wurde. Es wurde so das nach dem RUGGLISchen Verfahren notwendige vielstündige Kochen mit SnCl₂ in stark salzsaurer Lösung vermieden⁸⁾. Bei teilweise höheren Ausbeuten wurde ein ziemlich sauberes Produkt erhalten, das sich über das Di-Na-Salz leicht vorreinigen ließ. Weitergehende Reinigung konnte durch öfteres Umkristallisieren des Di-Na-Salzes oder besser noch der unten beschriebenen Salze mit organischen Kationen erzielt werden.

Die reine Säure kann daraus durch Fällen mit Salzsäure leicht erhalten werden.

Der Beweis, daß es sich tatsächlich um ein Tolan und nicht um das Stilbenderivat handelt, machte RUGGLI erhebliche Schwierigkeiten²⁾⁹⁾, da die Verbindungen infolge der im Molekül vorliegenden Betainstruktur keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, zumal die Analyse bei dem bis auf zwei Wasserstoffatome gleichen Bau der Verbindungen nichts aussagt. RUGGLI stützte daher seine Annahme auf die unterschiedliche Löslichkeit der K-Salze, auf Differenzen der Zersetzungsprodukte einiger Sulfosäureester und das unterschiedliche Verhalten der Sulfosäure beim Erhitzen.

Eine Bestimmung des unterschiedlichen Wasserstoffverbrauches beim Hydrieren scheint keinen rechten Erfolg gehabt zu haben. Ein Acetylderivat der Diamino-tolan-disulfosäure wurde von RUGGLI dargestellt, aber nicht näher identifiziert.

7) G. BÜCHL, C. W. PERRY u. E. W. ROBB, J. org. Chemistry **27**, 4106 (1962).

8) P. RUGGLI u. F. LANG, ebenda **21**, 40, 48 (1938).

9) P. RUGGLI u. M. WELGE, Helv. chim. Acta **15**, 576 (1932).

Die von uns nach dem erwähnten Verfahren durch Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dargestellten Verbindungen ließen sich auf verschiedene Weise eindeutig von den Stilbenverbindungen unterscheiden. Die gut kristallisierenden und leicht analysenrein zu erhaltenden $\text{N,N}'$ -Diphenylguanidinium (DPG)- und S -Äthylisothiuroniumsalze (SÄI) der Diaminostilben- bzw. der Diamino-tolan-disulfosäure und ihrer Derivate haben voneinander völlig abweichende Schmelz- bzw. ziemlich scharfe Zersetzungspunkte (Tab. 1).

Tabelle 1

	DPG-Salz	SÄI-Salz
4, 4'-Diamino-stilben-2, 2'-disulfosäure	261/2° Zers.	124/6° Zers.
4, 4'-Diamino-tolan-2, 2'-disulfosäure	226/8° Zers.	222/4° Zers.
4, 4'-Bis-acetamino-stilben-2, 2'-disulfosäure	280/2°	263/4° Zers.
4, 4'-Bis-acetamino-tolan-2, 2'-disulfosäure	249/50°	252/3° Zers.

UV- und IR-Spektren zeigen ebenfalls die zu erwartenden Unterschiede, wobei allerdings im Falle der UV-Spektren die Maxima oft kaum voneinander verschieden sind. Ausgeprägt ist dafür der im Verhältnis zu den Stilbenen steilere Abfall der Tolanbanden nach der längerwelligen Seite hin, der sich möglicherweise durch das im Unterschied zu den Stilbenen starre System der Tolane erklären ließe. Bei sonst recht ähnlich aussehenden Spektren kann man zur Unterscheidung selbstverständlich auch die schon ausgeführten Veränderungen beim Belichten zu Rate ziehen (vgl. Abb. 1).

Die DPG-Salze der Diamino-stilben- und Diamino-tolan-disulfosäure lassen sich mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie voneinander unterscheiden.

Zum Vergleich mit den der Stilbenreihe angehörenden Aufhellern wurden nachfolgende Substanzklassen, ausgehend von reinem Di-Na-Salz der Diamino-tolan-disulfosäure hergestellt:

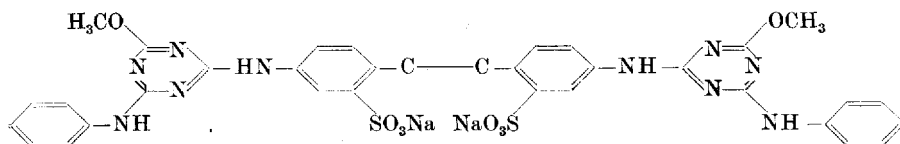
I. Durch Reaktion mit Carbonsäurechloriden- bzw. -anhydriden erhielten wir acetylierte Produkte, die in Lösung und im festen Zustand im UV-Licht stark fluoreszieren.

Wie erwähnt, war die Acetylierung der Diamino-tolan-disulfosäure schon von RUGGLI durchgeführt, das Reaktionsprodukt jedoch nicht näher beschrieben worden. Wir erhielten die Bisacetylverbindung aus dem Di-Na-Salz mit Acetanhydrid in Gegenwart überschüssiger Natronlauge als farblose, kristalline Substanz, die aus wenig Wasser leicht umkristallisiert werden kann. In ähnlicher Weise, aber unter Benutzung eines Wasser-Aceton-Gemisches, konnten entsprechende Produkte mit Benzoylchlorid und Furan-2-carbonsäurechlorid in guter Ausbeute erhalten werden.

II. Durch Auflösen der freien Sulfosäure in einer wäßrigen Lösung von Kaliumcyanat entstand in mäßiger Ausbeute die 4,4'-Bis-ureido-Verbindung; die freie Säure wurde in ziemlich unreiner Form beim Ansäuern der Lösung als gelbes bis ziegelrotes, in Wasser mäßig lösliches Kristallpulver erhalten. Bessere Ausbeuten und ein sauberes Produkt erhält man bei der Umsetzung des Di-Na-Salzes der Diamino-tolan-disulfosäure mit Nitroharnstoff in siedender wäßriger Lösung. Aus der erkalteten Reaktionslösung kristallisiert das Di-Na-Salz des Bis-harnstoffs als gelbliche, ziemlich lichtempfindliche Substanz aus.

Phenylisocyanat liefert in befriedigender Ausbeute das Di-Na-Salz der 4,4'-Bis-phenylureido-Verbindung als beige, in Wasser mäßig lösliche Substanz.

III. In ganz analoger Weise wie in der Stilbenreihe, erfolgt auch bei der Diamino-tolan-disulfosäure ein Umsatz mit Cyanurchlorid, wäßrigem Methanol und Anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat. Das erhaltene, dem handelsüblichen „Blankophor B“ der Stilbenreihe entsprechende Produkt ist ein gelbes Pulver mit ganz entsprechenden Eigenschaften (Fluoreszenz-, Aufziehvermögen).



Alle diese Substanzen lassen sich als Natriumsalze nur schwer oder gar nicht analysenrein erhalten. Die Bis-triazinylverbindung z. B. läßt sich aus Wasser nicht umkristallisieren; man erhält stets ein nicht filtrierbares Gel. Hinzu kommt, daß das meist enthaltene Kristallwasser nur unvollkommen entfernt werden kann. Dies macht nicht nur die Analyse, sondern auch die Aufnahme von IR-Spektren unmöglich. Da die Substanzen in nur wenigen Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Formamid, manchmal auch in niederen Alkoholen löslich und selbst stark polar sind, ist eine chromatographische Reinigung fast unmöglich, eine dünnschichtchromatographische Bearbeitung sehr erschwert.

In den eingangs erwähnten Salzen mit großen organischen Kationen fanden wir Substanzen, die für die Reinigung geeignet sind. Thiuronium- und substituierte Guanidiniumsalze werden oft in der Literatur¹⁰⁾ zur Reinigung oder Identifizierung von Sulfosäuren oder Aminosulfosäuren beschrieben. Wir benutzten die Salzbildung mit Guanidin, N,N'-Diphenylguanidin, S-Äthylisothioharnstoff, S-(n-Octyl)-isothioharnstoff u. a. Für Analysen-

¹⁰⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. IX, S. 447, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

zwecke eignen sich in hervorragender Weise die Salze mit S-Äthylisothioharnstoff (SÄI-Salze), teilweise auch die Salze des N,N'-Diphenylguanidins (DPG-Salze). Besonders letztere gestatten eine gute Isolierung von leicht löslichen Substanzen, sind aber in manchen Fällen selbst in Dimethylformamid äußerst schwer löslich, so daß ein Umkristallisieren nicht immer möglich ist. Zur analytischen Verwendung müssen die DPG-Salze besonders sorgfältig getrocknet werden, da sie das zum Umkristallisieren meist benötigte Dimethylformamid sehr fest halten. Sie haben den Vorteil, daß sie sich zur Dünnschichtchromatographie, in einigen Fällen sogar zur Säulenchromatographie verwenden lassen.

Alle diese Salze zeigen in organischen Lösungsmitteln starke Fluoreszenz, teilweise auch in polymerisationsfähigen Substanzen wie Acrylnitril. Es ist möglich, mit den gut gereinigten Salzen IR-Spektren in KBr aufzunehmen.

Beschreibung der Versuche

Reduktion der 4,4'-Dinitro-tolan-2,2'-disulfosäure mit Dithionit

10 g des Di-Kaliumsalzes der Dinitroverbindung werden unter Erwärmen in 200 ml Wasser aufgelöst und im siedenden Wasserbad portionsweise mit insgesamt 28 g Natriumdithionit versetzt. Es tritt starkes Schäumen auf und die zunächst dunkelrote Lösung verfärbt sich nach Gelb. Durch wechselweise Zugabe von Soda und Dithionit hält man die Lösung schwach alkalisch. Man erhitzt nach beendeter Zugabe noch 8–10 Stunden. Die erkaltete Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und kurze Zeit stehen gelassen. Dann macht man mit Soda wieder alkalisch, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und stellt stark salzsauer, bis sich Natriumchlorid abscheidet. Nach Stehen über Nacht (Eisschrank) saugt man ab, wäscht das Kochsalz mit viel Wasser heraus und wäscht mit Aceton und Äther nach. Ausbeute 4,1 g rohe 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure. (56% d. Th.)

Zur Reinigung wird in wenig Wasser suspendiert, mit Natriumbicarbonat bis zur Lösung geschüttelt (evtl. erwärmt), mit Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Man sättigt die heiße Lösung mit Natriumchlorid und läßt über Nacht in der Kälte auskristallisieren. Aus 5 g roher Säure wurden 4,8 g derbe, gelbliche Kristalle erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton. Aus der Mutterlauge wurden durch Behandeln mit Acetanhydrid in der Hitze noch 0,5–1 g der Bisacetylverbindung erhalten.

Die Charakterisierung der Diamino-tolan-disulfosäure erfolgt durch ihr DPG- und SÄI-Salz (vergl. Tab. 2).

Acetylierung der 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure

1,5 g der freien Sulfosäure werden in überschüssiger 10proz. Natronlauge gelöst. Zur erwärmten Lösung gibt man 2–3 ml Acetanhydrid und schüttelt kräftig, wobei sich das Dinatriumsalz der Bisacetylverbindung abscheidet. Man bringt durch Erwärmen in Lösung und läßt langsam wieder abkühlen. Das ausgeschiedene Produkt wird scharf abgesaugt und mehrmals aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Farblose Kriställchen, die sich am Licht oberflächlich nach Rosa verfärben (Phototropie). Die Ausbeute von 1,0 g (50% d. Th.) kann durch Aussalzen erhöht werden. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aceton.

Charakterisierung durch DPG- und SÄI-Salze siehe Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift für die Acylierung mit höheren Säurechloriden

4 g (0,01 Mol) des Di-Natriumsalzes der Diamino-tolan-disulfosäure werden in 20 ml Wasser warm gelöst. Man versetzt mit 20 ml Aceton und einer Lösung von 1,6 g wasserfreiem Natriumacetat in 10 ml Wasser und gibt schließlich unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge des betreffenden Säurechlorids, in 10 ml Aceton gelöst, hinzu. Aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen das Natriumsalz der Acylaminoverbindung ab; es wird scharf abgesaugt, vorsichtig mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man recht saubere Substanzen, die durch SÄI- und DPG-Salze charakterisiert werden (s. Tab. 2).

Auf diese Weise wurden erhalten:

4,4'-Bis-benzamino-tolan-2,2'-disulfosaures Natrium, Ausbeute 4,8 g (80% d. Th.), rein weiße Substanz, ziemlich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aceton.

4,4'-Bis-furoyl-(2'')-amino-tolan-2,2'-disulfosaures Natrium. Ausbeute 4 g (67% d. Th.), leicht beige gefärbtes Kristallpulver (aus Wasser/Aceton), löslich in heißem Wasser.

4,4'-Bis-ureido-tolan-2,2'-disulfosäure**1. Durch Umsetzung der Diamino-tolan-disulfosäure mit wäßriger Kaliumcyanat-Lösung**

1,5 g der freien Sulfosäure werden in die Lösung von 6 g Kaliumcyanat in 30 ml Wasser eingetragen und unter Schütteln gelöst. Ein sich bildender Niederschlag löst sich beim Erwärmen. Die abgekühlte Lösung wird mit 10 ml Salzsäure (1:1) versetzt, das Produkt nach dem Auskristallisieren abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Es wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute 50% d. Th.

2. Durch Umsetzung des Di-Natriumsalzes der Diamino-tolan-disulfosäure mit Nitroharnstoff

4 g des Di-Natriumsalzes werden in 20 ml heißem Wasser gelöst. Dazu gibt man 2,4 g Nitroharnstoff und erhitzt zum Sieden. Wenn die zunächst starke Gasentwicklung nachläßt (nach etwa 20 Minuten) wird noch 1,5 Stunden gelinde erhitzt und dann über Nacht im Eisschrank belassen. Die ausgeschiedenen gelblichen Kristalle des Di-Natriumsalzes der Bis-ureidoverbindung werden abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,1 g (62% d. Th.). Die Substanz ist sehr lichtempfindlich.

Charakterisierung vgl. Tab. 2.

4,4'-Bis-phenylureido-tolan-2,2'-disulfosaures Natrium

2,1 g Di-Natriumsalz der Diamino-tolan-disulfosäure werden in 20 ml Wasser gelöst. Innerhalb 20—25 Minuten werden unter Rühren bei 40—45° 1,4 ml Phenylisocyanat zuge tropft. Man erhitzt auf 80—90° und läßt nach dem Filtrieren über Nacht stehen. Dann wird mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, mit wenig Dioxan/Äther (1:1), dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute 3,3 g (fast quantitativ).

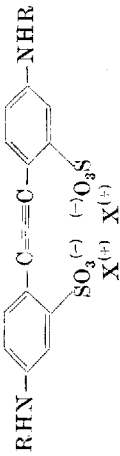
Charakterisierung vgl. Tab. 2.

Di-Natriumsalz der 4,4'-Bis-(2''-methoxy-4''-phenylamino-1'',3'',5''-triazinyl-(6'')-amino)-tolan-2,2'-disulfosäure

Zu 0,8 g Natriumbicarbonat in 6 ml Wasser werden 24 ml Methanol und 1,8 g Cyanurchlorid gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird mit 40 ml Wasser verdünnt, 2 g Di-Natrium-

Tabelle 2

DPG-Salze und SÄI-Salze der 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure und ihrer Substitutionsprodukte



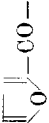
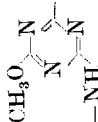
X: a) N,N'-Diphenylguanidinium (DPG-Salz)

b) S-Äthylisothiuronium (SÄI-Salz)

R	Ausbeute in %	Fp./Zp. *) umkristallisiert aus	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse	Eigenschaften
H—	50	226/8° (Zersetzung) (H ₂ O)	C ₄₀ H ₃₆ N ₈ O ₈ S ₂ 790,9	ber.: N 14,17 gef.: N 14,45	Kristalle, löslich in heißem H ₂ O leicht löslich in DMFA
H ₃ C—CO—	50	249/50° (DMFA/H ₂ O)	C ₄₄ H ₄₂ N ₈ O ₈ S ₂ 875,0	ber.: N 12,81 gef.: N 13,11	gelbliche Kriställchen, schwer löslich in H ₂ O, leicht löslich in DMFA
C ₆ H ₅ —CO—	70,8	217/19° (DMFA/H ₂ O)	C ₅₄ H ₄₆ N ₈ O ₈ S ₂ 999,2	ber.: N 11,22 gef.: N 11,04	farblose Blättchen, schwer löslich in H ₂ O, leicht löslich in DMFA
	54,1	234/5° (DMFA/H ₂ O)	C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₁₀ S ₂ 979,1	ber.: N 11,45 gef.: N 11,64	farblose Blättchen, schwer löslich in H ₂ O, leicht löslich in DMFA
H ₂ N—CO—	82,3	270/2° (Zersetzung)	C ₄₂ H ₄₀ N ₁₀ O ₈ S ₂ 877,0	ber.: N 15,98 gef.: N 16,12	Kristallblättchen, unlöslich in H ₂ O, DMFA, leicht löslich in Formamid
C ₆ H ₅ —NH—CO—	30	ab 184° Aufblähen über 200° Zersetzung	C ₅₄ H ₄₈ N ₁₀ O ₈ S ₂ 1029,2	ber.: N 13,80** gef.: N 11,61	beiges Pulver, unlöslich in H ₂ O, löslich in heißem DMFA
	78	zwischen 360/70° langs. Zers., kein Fp., umgefällt aus DMFA mit Methanol	C ₆₀ H ₅₇ N ₁₆ O ₈ S ₂ 1191,3	ber.: N 18,28** gef.: N 16,37	gelbes Pulver, löslich in Methanol und kaltem DMFA, sehr schwer lös- lich in H ₂ O

2a: DPG-Salze

Tabelle 2 (Fortsetzung)

R	Ausbeute in %	Fp./Zp.* umkristallisiert aus	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse	Eigenschaften
2b: SÄT-Salze					
H—	66,7°	224/4° (Zersetzung) Geruch nach Mercaptan (H ₂ O)	C ₂₀ H ₂₈ N ₆ O ₈ S ₄ 576,8	ber.: N 14,58 gef.: N 14,24	spießige Kristalle von beigiger Farbe, ziemlich leicht löslich in H ₂ O, un- löslich in Aceton
H ₃ C—CO—	60	252/3° (Zersetzung) (H ₂ O)	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₄ 660,8	ber.: C 43,63 H 4,81 N 12,72 gef.: C 43,45 H 4,76 N 12,63	gelbliche Kristalle, schwer löslich in kaltem H ₂ O, leicht löslich in heißem H ₂ O
C ₆ H ₅ —CO—	100	268/9° (Zersetzung) (H ₂ O)	C ₃₄ H ₃₆ N ₆ O ₈ S ₄ 784,97	ber.: C 52,04 H 4,59 N 10,71 gef.: C 52,12 H 3,96 N 10,57	farblose Nadelchen, schwer löslich in kaltem H ₂ O, leicht löslich in heißem H ₂ O
	50	281/2° (Zersetzung) (H ₂ O)	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ O ₁₀ S ₄ 764,9	ber.: C 47,11 H 4,22 N 10,99 gef.: C 47,14 H 4,43 N 10,62	feine farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem H ₂ O, löslich in heißem H ₂ O
H ₂ N—CO—	50	199—200° (Zersetzung) (H ₂ O)	C ₂₂ H ₃₀ N ₈ O ₈ S ₄ 662,8	ber.: N 16,91 gef.: N 16,72	große, leicht gelbliche Kristalle
C ₆ H ₅ —NH—CO—	87,5	270/2° (Zersetzung) (DMFA/H ₂ O)	C ₃₄ H ₃₈ N ₈ O ₈ S ₄ 815,0	ber.: N 13,75 gef.: N 13,50	gelbe Kriställchen, unlöslich in H ₂ O leicht löslich in DMFA
	60	ab 125° langsame Zersetzung	C ₃₀ H ₄₄ N ₁₄ O ₈ S ₄ 977,2	ber.: N 20,08** gef.: N 19,04	gelbes Pulver, leicht löslich in Ace- ton, ziemlich schwer löslich in hei- ßem H ₂ O

* Die Fp.- bzw. Zp. sind unkorrigiert;

DMFA = Dimethylformamid

** Die Substanzen lassen sich infolge ihrer Löslichkeitsverhältnisse nur durch Umfällen genügend reinigen. Immerhin sind die Analysenwerte den in der Literatur angegebenen Daten überlegen (eine chromatographische Reinigung könnte evtl. noch zu besseren Ergebnissen führen). In der Dissertation von F. FRÄSSDORF, Univ. Halle 1960/61, S. 71 werden für das Blankophor B Analysenwerte für N (ber. 18,86%) von 13,30% bis 14,57% angeführt unter gleichzeitigem Hinweis auf die Unmöglichkeit einer besseren Reinigung.

salz der Diamino-tolan-disulfosäure, gelöst in wenig Wasser, werden zugegeben und dann wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Man fügt nun 0,9 ml Anilin, dann 0,5 g wasserfreie Soda hinzu und erhitzt nach 30 Minuten auf 80–90°. Unter Rühren hält man 4 Stunden auf dieser Temperatur. Die noch warme Lösung wird filtriert und in der Hitze mit Kochsalz gesättigt. Man läßt langsam erkalten und saugt das Rohprodukt ab. Es wird mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet und kann durch Aussalzen der konzentrierten wäßrigen Lösung gereinigt werden.

Ausbeute 2,9–3,5 g (72–88% d. Th.), gelbliches, in Wasser und Dimethylformamid lösliches, in Aceton und Acetonitril unlösliches Pulver.

Bis-(N,N'-diphenylguanidinium)-salz der 4,4'-Diamino-tolan-2,2'-disulfosäure

0,7 g Sulfosäure und 0,8 g N-N'-Diphenylguanidin werden in 15 ml Methanol gelöst und 5 Minuten gekocht. Durch Zusatz von etwa 40 ml Benzol fällt man eine geringe Menge einer gelblichen Verunreinigung aus, filtriert und läßt mit 100 ml Benzol 3 Stunden stehen. Man saugt ab, kocht kurz mit Methanol aus und kristallisiert aus Wasser (Aktivkohle!) um.

Ausbeute 0,8 g (50% d. Th.), Kristalle vom Fp. 226–228° (Zers.), löslich in heißem Wasser, Dimethylformamid, unlöslich in Benzol.

Bessere Ausbeuten und ein sehr sauberes Produkt erhält man nach der unten beschriebenen allgemeinen Vorschrift.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diphenylguanidiniumsalze (DPG-Salze)

Die Natriumsalze der betreffenden Sulfosäure werden in heißem Wasser gelöst. Dazu gibt man die warme, filtrierte Lösung der berechneten Menge des N,N'-Diphenylguanidins in der zur Salzbildung nötigen Menge verdünnten Salzsäure. Mit Ausnahme der Diamino- und der Bis-acetamino-Verbindungen, welche erst in der Kälte auskristallisieren, fallen bald erstarrende Öle an; man läßt erkalten, saugt ab und kristallisiert nach dem Waschen mit Wasser um. Die auf diese Weise hergestellten Verbindungen sind in Tab. 2a aufgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der S-Äthylisothiuronium-Salze (SÄI-Salze)

Die Lösung des Di-Natriumsalzes der betreffenden Verbindung in Wasser wird mit etwas mehr als der berechneten Menge an S-Äthylisothiuroniumhydrobromid in wenig Wasser in der Hitze versetzt. Liegen die freien Sulfosäuren vor, so löst man in Sodalösung und stellt mit verdünnter Essigsäure neutral bis sehr schwach sauer. Alkalische Reaktion ist wegen des Zerfalls des Isothiuroniums zu vermeiden!

In der Kälte — bei der Bis-ureido — und Bis-triazinylverbindung schon aus der heißen Lösung — scheiden sich bald erstarrende Öle oder Kristalle ab, die abgesaugt und umkristallisiert werden. Verbindungen s. Tab. 2b.

Belichtungsversuche

Die eingewogenen Substanzen wurden entweder in gereinigtem Methanol oder bidestilliertem Wasser gelöst. Da die Stilbene im allgemeinen schwerer löslich waren als die Tolane, konnte bei ersteren häufig nur eine Farbkurve aufgenommen werden. Die Belichtung erfolgte in Quarzkölbchen mit der UV-Lampe HQT 125 W/02, der Abstand des Kölbchens von

der Lampe betrug etwa 10 cm. Die Lösung wurde nach der Herstellung (frisch) vermessen und gleich darauf bestrahlt. Nach den im Spektrum angegebenen Zeiträumen wurde jeweils wieder vermessen.

Dünnschicht-Chromatographie

Wie schon erwähnt, wurde zur Unterscheidung der Tolan- von den Stilbenderivaten in einigen Fällen auch die dünnschichtchromatographische Trennung herangezogen. Bei Verwendung von Kieselgel, dem etwas Gips zugesetzt worden war, konnten mit den DPG-Salzen der Diamino-tolan- und -stilben-disulfosäure gute Trennungsergebnisse erzielt werden, wenn als Lösungsmittelgemisch n-Propanol/Wasser (25 ml:0,8 ml) verwendet wurde. Die DPG-Salze waren in Methanol gelöst.

Die Chromatogramme können im UV-Licht betrachtet oder mit Br₂-Dampf entwickelt werden.

Vergleichssubstanzen

Die Darstellung der angeführten Stilbenderivate erfolgt nach den schon angegebenen allgemeinen Vorschriften.

Jena, Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1965.