Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Erlangen.

1. Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine. II;

von

Otto Fischer und Günther Scheibe.

(Eingegangen am 23. April 1920.)

In der ersten Arbeit über diesen Gegenstand¹⁾ wurde mehrfach ein rotes Cyanin erwähnt, das nicht mit den Isocyaninen in die gleiche Reihe gehört. Es bildete sich z. B. bei der Behandlung der ätherischen Lösung der Pseudobase des 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylats mit Luft und Kohlensäure. Der Farbstoff ergab Zahlen, die nur durch Abspalten einer Methylgruppe mit der üblichen aus zwei Chinolinkernen bestehenden Formel in Einklang zu bringen waren. Vielmehr sprechen diese Zahlen für folgenden Verlauf der Reaktion:

Wahrscheinlich war also durch Oxydation eine Methylgruppe verloren gegangen, und die Verknüpfung der beiden Kerne durch das übrigbleibende Methyl erfolgt. Durch die Bildung desselben Farbstoffes aus 1 Mol. 4-Phenylchinolinjodmethylat und 1 Mol. 2-Methyl-4-phenyljodmethylat in relativ guter Ausbeute wurde diese Konstitutionsauffassung bestätigt.

Die Darstellung des einfachsten Homologen (Formel I) aus Chinolin und Chinaldin stößt auf Schwierigkeiten, da das Chinolin bedeutend leichter in 4- als in 2-Stellung kuppelt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 98, 204 (1918).

A. Kaufmann¹⁾ hatte bereits versucht, auf α -Jodchinolinjodmethylat und Chinaldinjodmethylat Kali einwirken zu lassen, und dabei „nur langsam die Bildung eines roten Farbstoffes“ beobachtet. Die minimale Ausbeute rührt, wie wir fanden, von einer Zersetzung des α -Jodchinolinjodmethylats beim Auflösen in Alkohol her²⁾. Wird diese Zersetzung durch Wahl des Lösungsmittels vermieden, so läßt sich der neue Farbstoff nach dem Kaufmannschen Verfahren in der gleichen guten Ausbeute gewinnen wie das Isocyanin.

Der neue Farbstoff schließt sich der Reihe Dicyanin—Pseudodicyanin—Isocyanin als letztes Glied an und wird am besten vorläufig als Pseudoisocyanin bezeichnet.

Bei diesem Farbstoff, ferner beim sogenannten Äthylrot, verknüpft ein Methyl die beiden Chinolinkerne und verliert dadurch seine gewöhnlichen Eigenschaften. Bekannt ist die Kondensationsfähigkeit von 2 und 4 substituierten Chinolinen mit Aldehyden unter Wasserabspaltung, die durch Überführen in quartäre Ammoniumsalze noch erhöht wird. Diese Fähigkeit fehlt bei den beiden obigen Farbstoffen, während das Chinaldinrot, das noch eine freie Methylgruppe enthält, die Kondensation mit einem Molekül Benzaldehyd leicht eingeht. Die Kondensation hat eine Vertiefung der Farbe von Rot nach Blau zur Folge und ist daher schon äußerlich leicht zu erkennen. Auch andere Aldehyde, wie Anisaldehyd, Zimtaldehyd usw., geben Kondensation.

Überträgt man diese Reaktion auf Pinacyanole, Pseudodicyanine und Dicyanine, so bleibt Pinacyanol unverändert, Pseudodicyanin nimmt 2 Mol. Benzaldehyd auf, und auch Dicyanin reagiert, wie aus dem Farbumschlag zu erkennen ist, doch konnte der letztere Körper noch nicht analysenrein gewonnen werden. Hierdurch werden die Formeln dieser Körper, die O. Fischer³⁾ aufstellte, insoweit bestätigt, als sie die Beteiligung zweier Methyle an der Farbstoffbildung bestätigen. Durch geringe Mengen Alkali werden alle diese Körper in Benzaldehyd (erkennbar am Geruch) und die ursprünglichen Farbstoffe gespalten.

¹⁾ Ber. 45, 1417 (1912).

²⁾ Vgl. hierzu auch Roser, Ann. Chem. 282, 377 (1894).

³⁾ Diss. Journ. [2] 98, 209 (1918).

Da die Benennung der Cyanine nach rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten noch nicht möglich ist, weil manche Feinheiten der Konstitution noch der Klärung bedürfen, andererseits die Fülle des Materials eine einigermaßen einheitliche Bezeichnung verlangt, sollen im folgenden die Kohlenstoffgerüste, die bis jetzt bekannt sind, mit bestimmten Namen belegt werden; die Homologen leiten sich dann nach der üblichen Bezeichnungsweise und Bezifferung des Chinolin-kernes ab:

I

Pseudoisocyanin

II

Isocyanin

III

Cyanin

IV

Pseudodicyanin

V

Dicyanin

VI

Lepidindicyanin

Versuchstell.

4,4'-Diphenyl-6,6'-dimethylpseudoisocyanin.

2,6 Dimethyl-4-phenylchinolinjodmethylat wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kali die Base frei gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde in Alkohol aufgenommen und durch die Lösung 6 Stunden Luft und Kohlensäure geleitet. Nach Verdampfen des Alkohols wurde mit Äther extrahiert, in 50% Alkohol aufgenommen und mit etwas Bromkalium gekocht. Hierdurch fällt das hauptsächlich gebildete blaue 4,4'-Diphenyl-6,6'-dimethylpseudodi-

cyanin aus und kann abfiltriert werden. Das heiße Filtrat wurde mit Natriumpikratlösung versetzt. Das ausfallende Pikrat wurde mit Wasser ausgekocht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren ändern sich die Analysenzahlen nicht mehr. Grünglänzende spitze Pyramiden in der Durchsicht rot.

6,174 mg gaben 15,665 mg CO_2 und 2,820 mg H_2O .

Ber. für	$\text{C}_{42}\text{H}_{99}\text{N}_6\text{O}_7$:	$\text{C}_{41}\text{H}_{93}\text{N}_6\text{O}_7$:	Gefunden:
C	70,07	69,56	69,20 %
H	4,62	4,70	5,11 „

Die Absorptionsmaxima liegen: Hauptstreifen 547 $\mu\mu$, Nebenstreifen 507 $\mu\mu$.

Ganz analog wurde auch 4,4'-Diphenylpseudoisocyanin aus 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylat gewonnen. Absorptionsmaxima 541 und 501 $\mu\mu$.

Bringt man molekulare Mengen 4-Phenylchinolinjodmethylat und 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylat und Kali zusammen und kocht in alkoholischer Lösung, so entsteht nur blauer Farbstoff, da 4-Phenylchinolinjodmethylat leicht das Jodmethyl verliert. Es wurde daher die Pseudobase des 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylats dargestellt und zur Lösung des 4-Phenylchinolinjodmethyls gegeben.

Es entsteht in relativ guter Ausbeute roter Farbstoff mit den Absorptionsstreifen 541 und 501 $\mu\mu$ neben Spuren des blauen.

Pseudoisocyanin.

2 Chlorchinolin wurde nach Roser¹⁾ mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr erhitzt, das entstandene 2-Jodchinolinjodmethylat mit Äther gewaschen und sogleich in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Auflösen der gleichen Menge Chinaldinjodmethylat wird in einem Schusse mit Kali übersättigt. Der Farbstoff fällt feinkörnig aus. Zur Reinigung wird er mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Äther geschüttelt. Aus Alkohol kommt er in grünglänzenden Prismen. Dem Jodid haftet Krystallwasser hartnäckig an. Es wurde daher mit

¹⁾ Ann. Chem. 282, 377 (1894).

90 O. Fischer u. Scheibe: Chinocyanine. II.

Natriumpikrat in das Pikrat verwandelt. Ausbeute an reinem Jodid bis 40% der Theorie.

6,724 mg gaben 0,760 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,93	13,06 %.

Absorptionsstreifen: Hauptstreifen 523 μ u.
Nebenstreifen 487 μ u.

Kondensation von Cyaninhomologen mit Benzaldehyd.

Werden Cyanine in Pyridinlösung mit Benzaldehyd und einem Tropfen Piperidin erhitzt, so zeigen keine Farbenveränderung und erst nach langem Kochen geringe Zersetzung: Pseudoisocyanin, Isocyanin (Äthylrot), Pseudodicyanin (Pincyanol), dagegen gibt 2-Methylisocyanin (dargestellt aus Chinaldinjodmethylat) sofortigen Umschlag der Farbe von Rot nach Blau. Mit Äther läßt sich ein blaues Pulver ausfällen, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol dunkelgrüne Krystalle bildet.

12,252 mg gaben 5,224 mg AgJ.

	Berechnet für $C_{31}H_{29}N_2J$:	Gefunden:
J	22,81	23,05 %.

Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wurde in das Pikrat verwandelt, das in feinen, dunkelgrünen Prismen krystallisiert.

8,139 mg gaben 20,089 mg CO_2 und 3,963 mg H_2O .

	Berechnet für $C_{37}H_{31}N_5O_7$:	Gefunden:
C	67,57	67,34 %
H	4,75	5,44 „.

Das 4,4'-Dimethylpseudodicyanin gibt sofortigen Umschlag der Farbe von Blau nach Grün. Das Jodid ließ sich nicht gut krystallisiert erhalten. Das Pikrat bildet feine Nadeln.

I. 7,212 mg gaben 18,844 mg CO_2 und 3,716 mg H_2O .

II. 6,400 mg gaben 16,722 mg CO_2 und 3,034 mg H_2O .

	Berechnet für $C_{48}H_{41}N_5O_7$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	71,18	71,28	71,28 %
H	5,10	5,76	5,30 „.

Also sind 2 Mol. Benzaldehyd in das Farbstoffmolekül eingetreten.