

Bei der nun folgenden Rektifikation wurden bei 14 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen: I. 140—150° (2.1 g); II. 150—155° (1.9 g); III. 155—170° (1.9 g).

Fraktion I und III besaßen einen gelblichen Stich. Fraktion II (etwa 4% der Theorie) war ein farbloses, leicht bewegliches Öl und wurde analysiert.

0.1372 g Sbst.: 0.4130 g CO<sub>2</sub>, 0.0895 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.46, H 7.56.  
 Gef. » 82.12, » 7.30.

Der Geruch des *ar*-Tetrahydro-naphthalin-2-aldehyds war stärker, als der seines Isomeren. Er besaß, besonders in feiner Verteilung, etwas Charakteristisches und erinnerte u. a. an Pfefferminz.

Beim Digerieren des Aldehyds mit Bisulfit-Lösung bildete sich nach einiger Zeit eine weiße, krystallinische Abscheidung. Versuche, ein Thio-semicarbazon, Oxim, ein Kondensationsprodukt mit Anilin, *p*-Nitranilin und Benzylcyanid zu fassen, führten nicht zum Ziel.

Dagegen gelang es ein Semicarbazon zu erhalten: Die alkoholische Lösung von 0.5 g Aldehyd wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.35 g Natriumacetat versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die Lösung nahm rötliche Färbung an, und nach eintägigem Stehen waren weiße Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei langsamem Erhitzen von 221—223° schmolzen.

0.0980 g Sbst.: 17.0 ccm N (24° 740 mm).  
 C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 19.35. Gef. N 19.42.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Untersuchung durch Gewährung von Mitteln gefördert hat, sei auch an dieser Stelle wärmster Dank abgestattet.

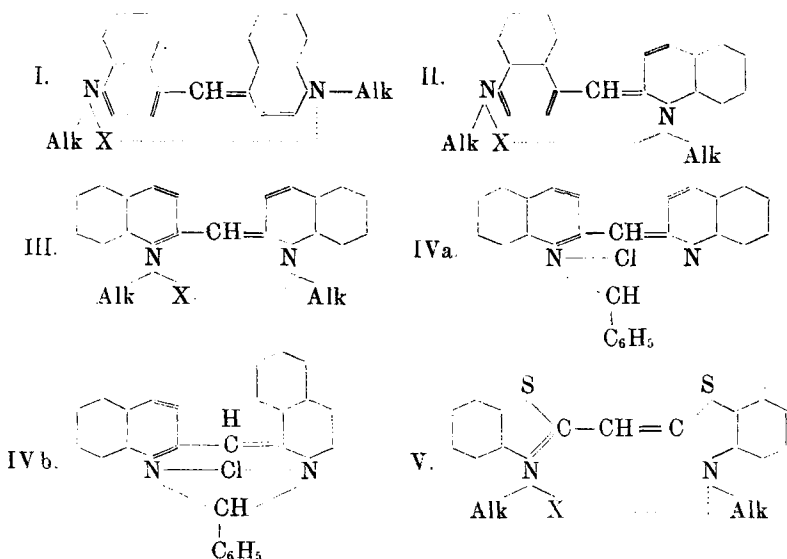
### 361. W. König: Über die Konstitution der Pinacyanole, ein Beitrag zur Chemie der Chinocyanine.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färberei-Technik  
 d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 25. August 1922.)

Die Konstitution der sogenannten Cyanine und Isocyanine, jener vom Chinolin derivierenden, zu den ältesten künstlichen Farbstoffen zählenden, als photographische Sensibilisatoren wichtigen Substanzen, ist durch verschiedene Untersuchungen jüngerer Datums endgültig als den zuerst von mir vorgeschlagenen Formeln I. und II. entsprechend festgestellt worden, wonach sie als  $\gamma$ ,  $\gamma'$ - bzw.  $\alpha$ ,  $\gamma'$ -Dichinoly-methan-Abkömmlinge aufzufassen

sind<sup>1)</sup>. Ihnen hat sich vor etwa 3 Jahren noch die Gruppe der entsprechenden  $\alpha, \alpha'$ -Derivate angeereiht, die nach einem Vorschlag O. Fischers als Pseudo-isocyanine bezeichnet werden sollen<sup>2)</sup>. Der Beweis dafür, daß die Konstitution der letztgenannten Verbindungen durch das Strukturbild III. wiedergegeben werden muß, ist in der von G. Scheibe<sup>3)</sup> ausgeführten, klar zu überschauenden Synthese des einfachsten Vertreters dieser Gruppe zu erblicken. Hierbei hat sich gleichzeitig herausgestellt, daß das Chinolinrot (IVa.) und das längst bekannte Isochinolinrot (IVb.), sowie die A. W. Hofmannschen schwefelhaltigen Cyanine aus 1-Alkyl-benzothiazolium- und 1-Alkyl-2-methyl-benzothiazolium-Salzen<sup>4)</sup> (V.) mit großer Wahrscheinlichkeit in dieselbe Kategorie von Farbstoffen gehören.



Nicht im gleichen Grade geklärt erscheint der molekulare Aufbau verschiedener anderer, ebenfalls bei der Einwirkung von Alkalien auf Chinolinium- bzw.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methyl-chinoliniumsalze entstehender Farbstoffe, nämlich einerseits der von A. Kaufmann<sup>5)</sup> als Xantho- und Erythro-apocyanine bezeichneten

<sup>1)</sup> Literatur-Zusammenstellung vergl. J. pr. [2] 102, 63 [1921]; ferner Soc. 117, 579, 1035; Bl. [4] 27, 427 [1920]; Am. Soc. 42, 2581 [1920].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 100, 86 [1920]. <sup>3)</sup> B. 54, 786 [1921]. 2383

<sup>4)</sup> B. 20, 2262 [1887]; J. pr. [2] 102, 76 [1921].

<sup>5)</sup> B. 44, 690 [1911].

Verbindungen — ihnen dürfte anstatt der bisher vorgeschlagenen Strukturformeln VI. und VII. das Formelpaar VIII., IX. zukommen, dessen Richtigkeit ich demnächst zu beweisen gedenke — und andererseits der in vorliegender Arbeit näher zu behandelnden, von den Höchster Farbwerken (E. König?) entdeckten, unter den Namen »Pinacyanole«, »Pseudoisocyanine« und »Dicyanine« im Handel befindlichen blauen bis grünblauen, besonders wertvollen Sensibilisierungsfarbstoffe. Zwar hat sich schon im Jahre 1918 O. Fischer<sup>1)</sup> als erster mit diesen interessanten Substanzen im Rahmen seiner verdienstvollen Arbeiten über die Chinocyanine eingehend befaßt, und nach ihm haben dann die amerikanischen Chemiker Wise, Adams, Stuart und Lund<sup>2)</sup>, sowie die englischen Forscher Mills und Hamer<sup>3)</sup> und ganz neuerdings W. Brauholtz<sup>4)</sup> Stellung zu der Pinacyanol-Frage genommen, eine völlig klare Entscheidung zwischen den von den genannten Autoren vorgeschlagenen Formeln X., XI., XII. ist aber bisher noch nicht getroffen worden, obwohl die zuletzt angeführte (XII.) von vornherein viel plausibler erscheint und auch experimentell wesentlich besser gestützt ist als ihre Konkurrenten.

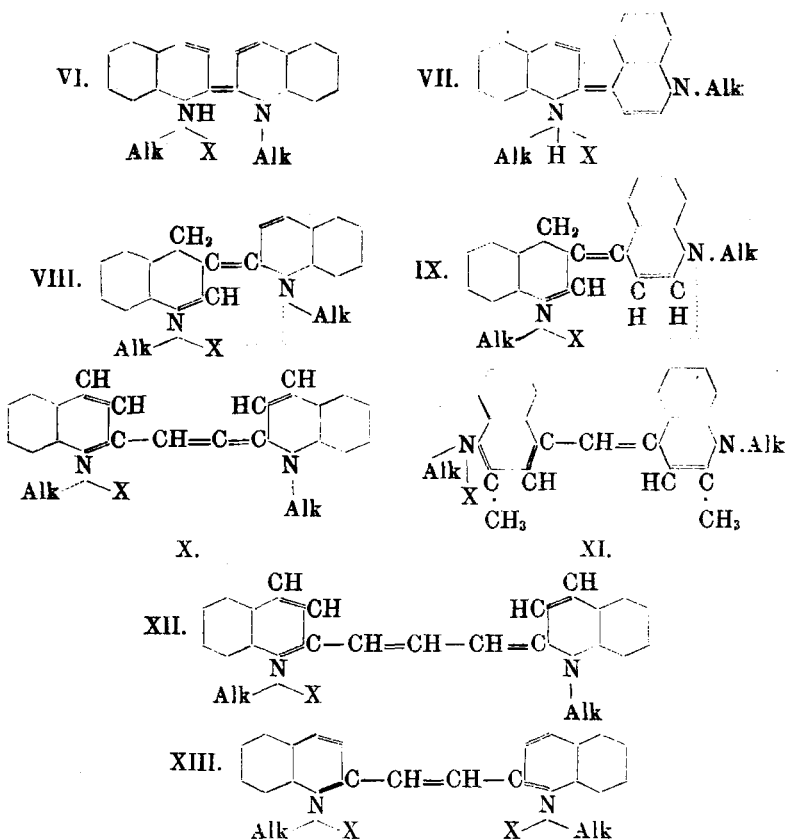
Im Folgenden werde ich nun zeigen, daß tatsächlich diese zuerst von Mills und Hamer publizierte, vornehmlich auf den Ergebnissen des oxydativen Abbaues der Pinacyanole beruhende Formel der richtige Ausdruck für deren Konstitution ist. Bereits im Jahre 1914 habe ich mich im Verlaufe meiner Cyanin-Arbeiten auch mit diesen interessanten Farbstoffen beschäftigt, und zunächst durch Molekulargewichts-Bestimmungen in Nitro-benzol-Lösung, die ich Hrn. Dr.-Ing. R. Hofmann verdanke, festgestellt, daß nicht mehr als zwei Chinolinreste in den Farbstoffen vorhanden sein können (M gef. 468, 458). Als dann nach dem Kriege, der eine Unterbrechung meiner Untersuchungen herbeigeführt hatte, O. Fischer seine Pinacyanol-Formel (X.) veröffentlichte, machten sich sofort die größten Bedenken dagegen geltend, denn eine derartige Konstitution mit einem vier-gliedrigen, eine Zwillingsdoppelbindung enthaltenden Hauptchromophor würde, wenn sie richtig wäre, die Pinacyanole zu einer einzig-artigen Gruppe nicht nur unter den Chinocyaninen, sondern über-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 98. 204 [1920].

<sup>2)</sup> Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 460 [1919]; C. 1920, I 754.

<sup>3)</sup> Soc. 117, 1550 [1920].

<sup>4)</sup> Soc. 121, 169 [1922].



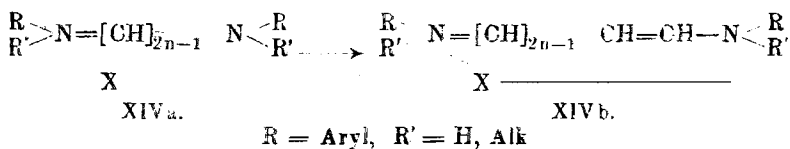
haupt unter allen basischen Farbstoffen stempeln, weil bei diesen erfahrungsgemäß die »Konjunktion des Anions« (im Sinne von Hantzsch) stets über eine ungeradzahlige, ununterbrochene Kette ungesättigter Kohlenstoff- (bzw. Stickstoff-) Atome hinweg verläuft<sup>1)</sup>. Die Zwillingsdoppelbindung stände ferner nicht im Einklang mit der Alkali-Unempfindlichkeit der Pinacyanole, und schließlich würde die Fischersche Formel auch zu dem Schlusse führen, daß die bekanntlich unter Entfärbung sich vollziehende Addition von 1 Mol Mineralsäure an Pinacyanol durch die Bildung einer Substanz XIII. bedingt wäre, aus welcher umgekehrt mittels Alkalien der Farbstoff hervorgehen müßte. Synthetisiert man aber

<sup>1)</sup> Der Grund hierfür liegt darin, daß nur unter den angegebenen Bedingungen die auxochromen Endglieder der Konjunktions-Kette gleichartige elektrische Ladungen tragen und somit gleichzeitig mit demselben Anion (resp. Kation) in Affinitätsaustausch stehen können.

eine solche Verbindung, indem man Chinaldinsäurealdehyd mit Chinaldinium-methyljodid bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid resp. Piperidin kondensiert und das Reaktionsprodukt methyliert, so erhält man wohl eine gelbe, vorläufig nicht näher untersuchte Verbindung, diese gibt aber mit Alkalien keine Spur von Pinacyanol.

Nach alledem weist die O. Fischersche — übrigens unter Vorbehalt veröffentlichte — Formel so schwerwiegende Mängel auf, daß sie ohne weiteres aus dem Wettbewerb auszuschneiden hat. Immerhin muß man ihr einen gewissen Wert insofern zuerkennen, als in ihr zum ersten Male die Erkenntnis klar zum Ausdruck gekommen ist, daß in dem Farbstoff die Chinolylreste auf dem Wege über zwei  $\alpha$ -ständige Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind. In diesem Punkte verdient sie jedenfalls den Vorzug vor der Formel XI., welche vor allem der Entstehung von *N*-Alkyl- $\alpha$ -chinolonen bei der Oxydation nicht Rechnung trägt und die Pinacyanole nur als Sonderfall der blauen Lepidin-Cyanine (I.) darstellt, eine Auffassung, die nicht nur aus den angeführten Gründen, sondern auch deswegen abgelehnt werden muß, weil zwischen Cyaninen (im engeren Sinne) und Pinacyanolen bedeutende Unterschiede in der Art des Sensibilisierungsvermögens und in der Empfindlichkeit gegenüber Säuren bestehen.

Von den in Betracht gezogenen Formeln ist somit nur die Mills-Hamersche übrig geblieben, die dadurch außerordentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Trotzdem kann sie noch nicht als exakt bewiesen gelten. Ein völlig einwandfreier Beweis läßt sich aber auf zweierlei Weise erbringen: Zunächst indirekt auf Grund einer allgemeinen spektroskopischen Gesetzmäßigkeit, die ich als Ergebnis umfangreicher, in anderem Zusammenhang zu veröffentlichender Arbeiten meiner Schüler ermittelt habe. Diese Gesetzmäßigkeit betrifft den auxochromen Effekt, welcher als Folge der streptostatischen Einfügung von Vinylengruppen ( $-\text{CH}:\text{CH}-$ ) in das chromophore System von Polymethin-Farbstoffen (XIVa. und b.) auftritt. Sie besagt, daß die Absorptionskurven solcher »vinylenhomologer« Verbindungen:



sich in ihrem allgemeinen Verlauf sehr ähneln und zwar um so mehr, je größer  $n$  ist. Die Kurve des höheren Vinylen-Homologen ist dabei durch eine etwas schmälere Haupt-Absorptionsbande charakterisiert, die in der Weise verschoben ist, daß ihr Boden der Schwingungszahlen-Achse um 30–90% näher liegt und zugleich um ca. 70–100  $\mu$ , im Mittel um rd. 85  $\mu$ , nach den Bezirken längerer Wellen vorgerückt ist. Dieser aus Extinktionsvergrößerung und positiver Farbänderung sich zusammensetzende auxochrome Effekt ist demnach nicht ganz konstant. Substituenten, insbesondere auxochrom wirkende, zu denen nach Vorstehendem auch die Vinylengruppe gehört, verringern ihn etwas. Er nimmt also mit zunehmender Länge der konjugierten Methin-Kette seinem absoluten, in  $\mu$  ausgedrückten Betrage nach in geringem Grade ab.

Als Nutzanwendung dieser — vorläufig noch ziemlich roh erscheinenden — Gesetzmäßigkeit ergibt sich die Möglichkeit, durch einfachen Vergleich von Absorptionskurven und durch Bestimmung ihrer Maxima und Persistenzen zu entscheiden, ob die betreffenden Farbstoffe im Verhältnis der Vinylen-Homologie zueinander stehen.

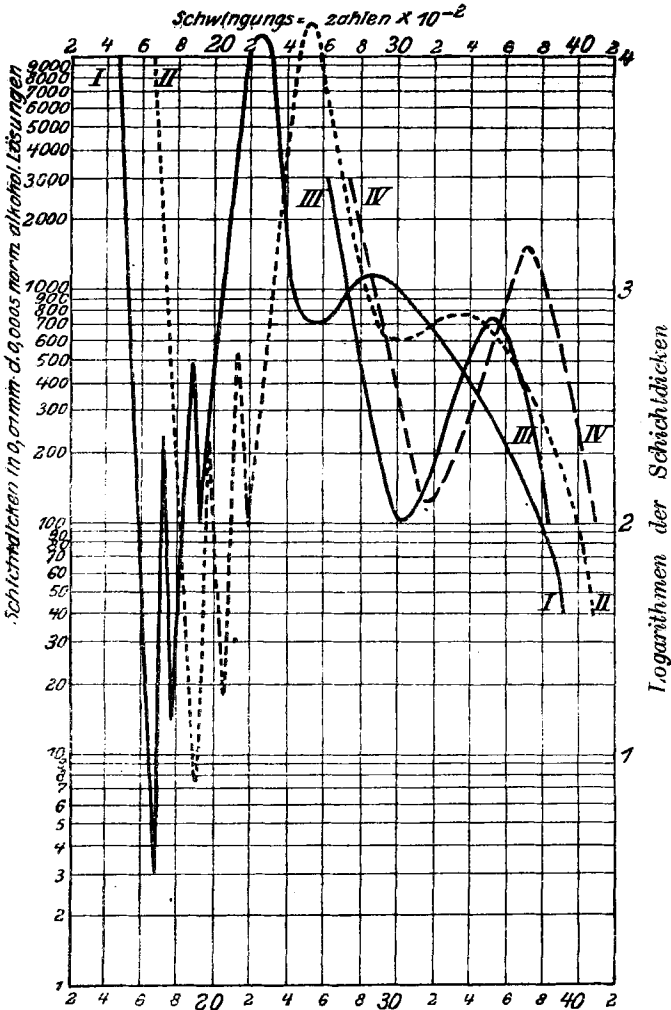
Wie ein Blick auf die nachstehende Figur lehrt, worin in I. und II. die Absorptions-Kurven des Pinacyanols aus Chinaldimethyljodmethylat und des Fischer-Scheibeschen Pseudo-isocyanins (XV.) dargestellt sind, treffen für diese Farbstoffe all die oben erwähnten Voraussetzungen zu. Die Kurve des ersteren ist beinahe identisch mit einer affinen Verschiebung der Kurve des letzteren nach dem Koordinaten-Anfangspunkte zu. Die Lage der Banden — von denen die bisherigen Beobachter immer nur zwei erwähnen, während bei genauerer Untersuchung sich noch eine sehr schwache dritte offenbart — ist aus der nachstehenden Übersicht zu entnehmen.

Lage der Absorptionsbanden.

	starkes	schwächeres	schwächstes
	Band		
Dimethyl-pseudo-isocyaninjodid . . . . .	523 $\mu$	488 $\mu$	453 $\mu$
Diäthyl-pinacyanoljodid . . . . .	606 „	561 „	521 „
Dimethyl- . . . . .	607 „	561 „	521 „

Es zeigt sich, daß die Hauptabsorptionsbanden des Pinacyanols und des Pseudo-isocyanins um 84  $\mu$  gegeneinander verschoben sind, welcher Unterschied sich nur um 1  $\mu$  verringert, falls das dem roten Farbstoff nicht völlig entsprechende Diäthyl-pina-

cyanoliodid zum Vergleich herangezogen wird. Für die Persistenz ergibt sich — wenn als deren Maß der Abstand des Bodens der Hauptbande von der Abszissenachse angesehen wird — beim Dimethyl-pinacyanoljodid eine Vergrößerung um etwa 60%.



Volle Kurve I: Pinacyanol aus Chinaldin-jodmethylat.

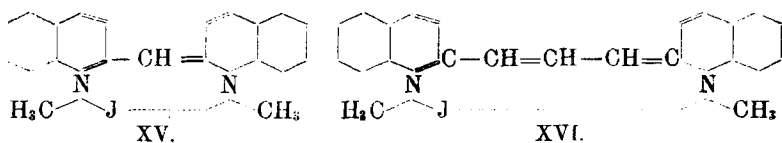
» » III: dasselbe +  $H_2SO_4$ .

Gestrichelte Kurve II: Fischer-Scheibisches Pseudo-isocyanin.

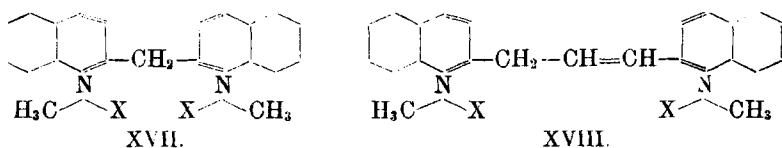
» » IV: dasselbe +  $H_2SO_4$ .

Auf Grund dieser Tatsachen ist dem zuletzt erwähnten Farbstoff unzweifelhaft die Formel XVI., also die Mills-Hamersche,

zuzuerteilen, da eine andere Möglichkeit für die streptostatische Zwischenschaltung von Vinylengruppen in die konjugierte Kette des Pseudo-isocyanins nicht besteht.



Eine Ergänzung findet dieser Konstitutionsbeweis noch durch den Vergleich der Spektren der mit Mineralsäuren (Schwefelsäure) versetzten Lösungen der beiden Farbstoffe (vergl. Kurven III. und IV. in obiger Figur). Das entfärbte Pseudo-isocyanin gleicht fast völlig einem entfärbten Isocyanin<sup>1)</sup>, ihm muß sonach die Formel XVII. zuerteilt werden.



Entsprechend dem Mehrgehalt an einer Vinylengruppe ist die Absorptionsbande des entfärbten Pinacyanols, für welches die Formel XVIII. in Betracht kommt, nach kleineren Schichtdicken und längeren Wellen vorgerückt. Die Verschiebung der Hauptabsorptionsbande beträgt gegenüber der des niedrigeren Vinylen-Homologen in diesem Falle nur ca.  $11 \mu\mu$ , was ebenfalls mit den sonstigen Erfahrungen übereinstimmt, wonach bei Nicht-Farbstoffen der positive Farbeffekt einer streptostatischen Vinylengruppe einen sehr viel geringeren Wert hat als bei wirklichen Farbstoffen, für die ein mehr oder weniger langes Konjunktions-System typisch ist<sup>2)</sup>.

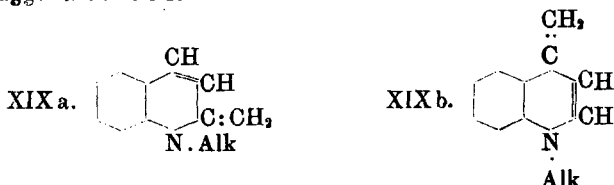
Die bisher geschilderten Methoden zur Erschließung der Konstitution der Pinacyanole sind durchweg analytischer Natur. Als zweifelsfrei dargetan wird aber gemeinhin eine Konstitution — mag ihre Ermittlung auf noch so überzeugenden Ergebnissen

<sup>1)</sup> vergl. dessen Absorptionskurve, J. pr. [2] 102, 72 [1921] (dort muß es übrigens heißen: Logarithmen der Schichtdicken in 0.01 mm, nicht in 0.1 mm!).

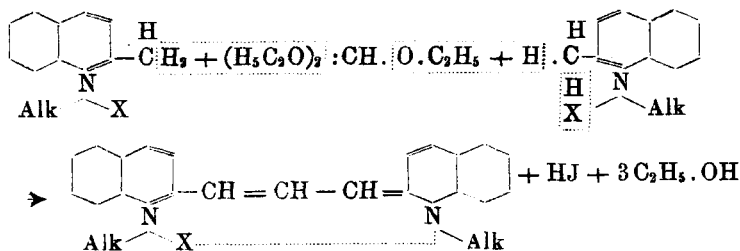
<sup>2)</sup> An dieser Stelle sei ein sinnstörender Fehler berichtigt, der in meiner letzten Publikation über Cyanine, J. pr. [2] 102, 78, untergelaufen ist. Dort ist die oben erwähnte spektroskopische Gesetzmäßigkeit bei Vinylen-Homologen bereits angedeutet und u. a. gesagt worden: Bei wirklichen Farbstoffen ist er (der auxochrome Effekt) geringer als bei Nicht-Farbstoffen. Es muß heißen »größer«.



von Abbaufverfahren beruhen — nur dann angesehen, wenn ein völlig durchsichtiger synthetischer Aufbau der betreffenden Verbindung zu der gleichen Formulierung führt. Eine derartige Bestätigung der Pinacyanol-Konstitution hat sich nun in Gestalt einer recht glatt verlaufenden, eindeutigen Synthese der in Rede stehenden Farbstoffe finden lassen und zwar auf Grund folgender Erwägungen: Wie ich bereits früher<sup>1)</sup> in Anlehnung an Von-gerichten dargelegt habe, spielen offenbar bei der Entstehung aller Chinocyanin-Farbstoffe (abgesehen von den Apocyaninen) *N*-Alkyl- $\alpha$ - bzw. - $\gamma$ -methylene-dihydro-chinoline (XIX a. und b.) die ausschlaggebende Rolle.



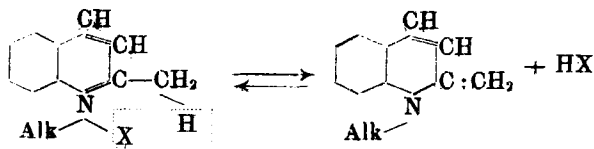
Diese Substanzen zeigen in ihrer Struktur und demgemäß auch in ihrem Reaktionsvermögen weitgehende Verwandtschaft mit in  $\beta$ -Stellung nicht substituierten Indolen. Das »tertium comparationis« liegt in der beiden Körperklassen eigentümlichen enolartigen Konstitution. Da sich aus solchen Indolen, wie ich ebenfalls früher gezeigt habe<sup>2)</sup>, sehr leicht Pentamethin-Farbstoffe mit Hilfe von Orthoameisenester synthetisieren lassen, indem 2 Mole des Indols bei Gegenwart von Säure mit dem Ester in Reaktion treten, lag es im Bereiche der Möglichkeit, die Pinacyanole durch Einwirkung des gleichen Agens auf Chinaldiniumsalze im Sinne des Schemas:



aufzubauen, da man annehmen konnte, daß diese Chinaldiniumsalze infolge Wärme-Dissoziation entsprechend dem — allerdings nur sehr wenig nach rechts verschobenen — Gleichgewicht:

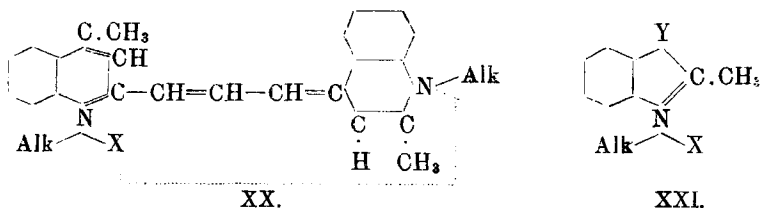
<sup>1)</sup> J. pr. [2] 102. 71 [1921].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 84. 216 [1911].



jene den Indolen analogen Methylenbasen (XIX.) entstehen lassen würden. Tatsächlich ließ sich dieser Prozeß der Farbstoffbildung mit etwa 50-proz. Ausbeute bei Verwendung geeigneter Kondensationsmittel, wie Essigsäure-anhydrid, Chlorzink usw., rasch verwirklichen. Der entstehende Farbstoff erwies sich bei Verwendung von Chinaldin-Jodäthylat in jeder Hinsicht, insbesondere auch bezüglich des Vorhandenseins der oben erwähnten dritten charakteristischen Absorptionsbande, als völlig identisch mit dem Höchster Pinacyanoljodid.

Mit dieser einfachen Synthese<sup>1)</sup> hat zweifellos das Konstitutionsproblem der Pinacyanole seine endgültige Lösung gefunden. Nunmehr dürfte es auch keine Schwierigkeit mehr machen, über die verwandte Gruppe der Dicyanine bald völlige Klarheit im Sinne der Formel XX. zu verbreiten, da orientierende Versuche gezeigt haben, daß nicht nur ganz allgemein Cyclammoniumsalze der Formel XXI., worin Y: —CH:CH— (Vinylen) oder —S— oder >C(Alk)<sub>2</sub> (Dialkyl-methylen) bedeutet, sondern auch  $\gamma$ -Methyl-chinolinium- (Lepidinium-) Salze, die Umsetzung mit Orthoameisenester, wenschon schwieriger, eingehen.



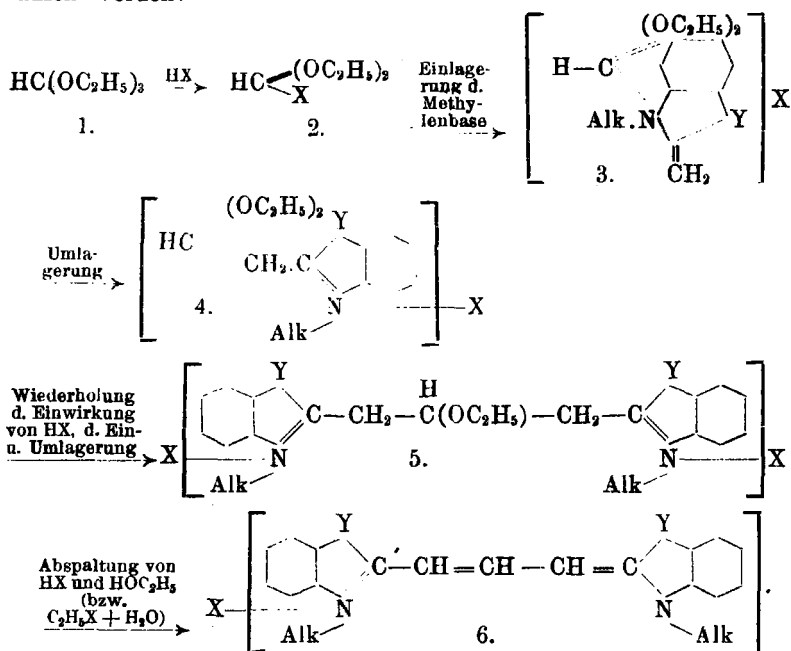
Die Weiterbearbeitung der Reaktion in der eben angedeuteten Richtung ist in die Wege geleitet. Ich werde in Bälde weitere Mitteilungen folgen lassen und darf wohl bitten, mir das Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

An dieser Stelle möchte ich mich nur noch kurz über den vermutlichen Mechanismus dieser neuen und auch der

<sup>1)</sup> Ich habe darüber bereits einige kurze Bemerkungen im Rahmen eines allgemeinen Vortrags über »Polymethin-Farbstoffe« gemacht, den ich auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hamburg gehalten habe.

alten Pinacyanol-Reaktion äußern und dann noch einige Bemerkungen über die Nomenklatur der Chinocyanine anschließen.

Was den Mechanismus der Orthoameisenester-Reaktion anbetrifft, so ist als Träger derselben, wie bereits erwähnt, aller Wahrscheinlichkeit nach die Methylenbase (XIXa.) anzusprechen. Ihr indol-artiger (enol-artiger) Charakter befähigt sie nicht nur zur Umsetzung mit Diazoverbindungen (worüber in einer anderen Abhandlung berichtet werden wird<sup>1)</sup>), sondern natürlich auch mit Aldehyden und ähnlichen Substanzen. Bei ihrer Reaktion mit dem als Acetal des Alkoxy-formaldehyds auffassbaren Orthoameisenester dürften sehr wahrscheinlich folgende Phasen durchlaufen werden:

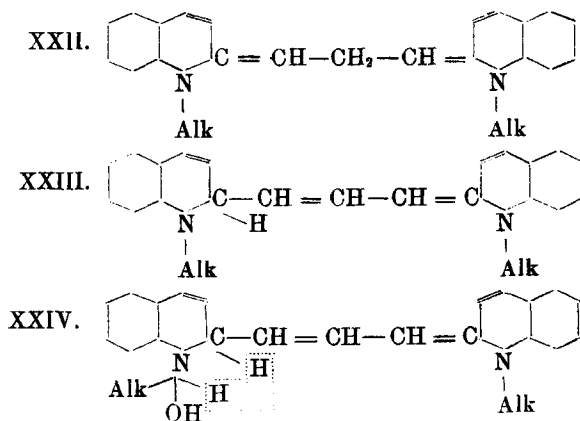


Für die Mitwirkung der hypothetischen Halogenderivate (2) sprechen folgende Tatsachen: Erstens setzt sich die freie, aus dem Jodäthylat in wäßriger Lösung durch Versetzen mit Alkalien, Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben erhaltliche gelbe Methylenbase beim Erhitzen mit Orthoameisenester in nicht

<sup>1)</sup> Ein kurzer Hinweis darauf wurde schon im J. pr. [2] 102, 71 [1921] von mir gebracht.

unbeträchtlichem Grade zu Pinacyanol um, sobald eine Spur Halogenwasserstoffsäure zugesetzt wird, und zweitens läßt sich bei Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid der Orthoameisensäureester durch Chloroform, Bromoform oder Jodoform ersetzen. Jedenfalls entstehen bei der Umsetzung dieser Substanzen mit Chinaldiniumsalzen geringe Mengen von Pinacyanol, was nicht sehr verwunderlich ist, da in dem D. R. P. 200207 der Höchster Färbwerke bereits mitgeteilt ist, daß jene Methan-Derivate an Stelle von Formaldehyd bei der alkalischen Darstellung der Pinacyanole Verwendung finden können.

Nunmehr ist auch klar zu überschauen, wie sich die eben erwähnte, für die Darstellung der wertvollen blauen Sensibilisatoren bisher allein in Frage kommende Formaldehyd-Methode in ihrem inneren Verlauf gestaltet. Das Alkali erzeugt zuerst auf dem Wege über das  $\alpha$ -Chinolanol hinweg die Methylenebase, die durch den Aldehyd in den hypothetischen Zwischenkörper (XXII.) bzw. dessen Tautomeres (XXIII.) verwandelt wird. Als Cyclamin mit einer relativ stark basischen Aminogruppe muß die letztere Substanz mit Wasser ein Gleichgewicht eingehen, das zur partiellen Bildung der Ammoniumbase XXIV. führt, die ein Dihydrochinolin-Derivat darstellt:



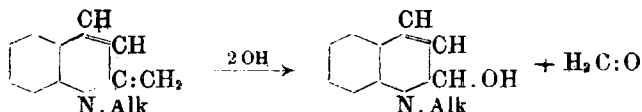
Angesichts der leichten Oxydierbarkeit der als Zwischenprodukte bei der Skraupschen und bei der Doebner-Millerschen Synthese auftretenden Dihydro-chinoline ist es nicht verwunderlich, daß auch diese Ammoniumbase XXIV. sofort spontane Dehydrierung durch überschüssige, als Wasserstoff-Acceptor fungierende Methylenebase erleidet, wobei sich die viel stärkere wahre Farbbase bildet, die bekanntlich — aus Gründen, die ich hoffent-

lich bald völlig klarlegen kann<sup>1)</sup> — keine Tendenz zum Übergang in eine Pseudobase besitzt. Ihr Kation vermag also mit den vorhandenen Metallionen um das betreffende Säure-Anion in Wettbewerb zu treten, und da die Farbstoffsalze fast sämtlich sehr viel schwerer löslich sind als die entsprechenden Alkalisalze, so krystallisieren sie bei genügender Konzentration selbst aus einer stark alkalischen Lösung aus.

Eine Stütze für die eben geschilderte Methylenbasen-Theorie der Bildung der Pinacyanole ist auch aus folgenden Versuchen zu gewinnen: 1. Erhitzt man die nach der obigen Vorschrift dargestellte freie Methylenbase mit Formaldehyd längere Zeit bis zum Verjagen des Wassers, setzt dann Alkohol zu und schüttelt mit Luft, so läßt sich die Autoxydation zu einem blauen Farbstoff sehr schön beobachten, der durch Zugabe von Halogenwasserstoffsäure und Aussalzen in reinerer Form gewonnen werden kann. — 2. Ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch den Formaldehyd durch Acetaldehyd, so erhält man ebenfalls ein Pinacyanol (vermutlich mit einer Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom), wie sich aus der Lage der Absorptionsbanden (607, 561, 522  $\mu$ ) ergibt. Daneben tritt noch ein grüner, vielleicht das höhere Vinylen-Homologe darstellender, seine Hauptbande bei 659  $\mu$  besitzender Farbstoff auf. Auch mit Propionaldehyd konnte Bildung eines Pinacyanols nach dem gleichen Verfahren beobachtet werden.

Hiernach sind Aldehyde, insbesondere der Formaldehyd, bei dem alten Verfahren unentbehrlich für die Synthese von Pinacyanolen, und es muß deshalb noch auf die wichtige Frage eingegangen werden, wie es kommt, daß nach den Beobachtungen des D. R. P. 155541 (Agfa) und nach O. Fischers interessanten Versuchen aus Chinaldiniumsalzen allein — bei alkalischer Oxydation — sich geringe Mengen von Pinacyanolen bilden, ein Befund, der für den genannten Forscher wahrscheinlich ausschlaggebend zur Aufstellung seiner Konstitutionsformel mit viergliedriger chromophorer Kette gewesen ist. Nach den obigen Darlegungen ist ohne weiteres klar, daß auch in diesem Falle Formaldehyd vorhanden sein muß, der das verknüpfende Kohlenstoffatom liefert. Er kann also nicht durch ein beliebiges alkalisches Oxydationsmittel ersetzt werden, wie dies O. Fischer für möglich hielt. Ich nehme an, obwohl die experimentelle Begründung hierfür noch beigebracht werden muß, daß dieser unentbehrliche Formaldehyd sich durch Autoxydation der Methylenbase bildet, die dabei entweder in *N*-Alkyl- $\alpha$ -chinolon oder, was mir beinahe plausibler erscheint, nach dem Schema:

<sup>1)</sup> vergl. hierzu meine vorläufige Bemerkung J. pr. [2] 102, 75 [1921].



in *N*-Alkyl- $\alpha$ -chinolanol übergeht. Die letztere Annahme würde nämlich zugleich eine Erklärung dafür geben, daß sich neben dem Pinacyanol und dem bekannten Homologen des Äthylrots anscheinend in geringer Menge auch etwas Pseudoisocyanin bildet.

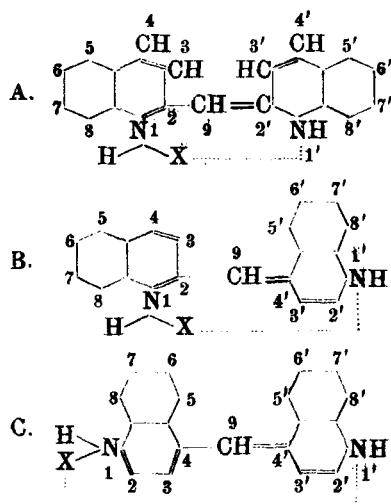
Der Methylenebase muß nach alledem ein wahrhaft proteusartiger Charakter zueigen sein, der sich in vielseitigem Reaktionsvermögen äußert und den Grund dafür abgibt, daß die Base selbst bisher noch nicht analysenrein zu gewinnen war. Bald fungiert sie, enol-artig sich betätigend, als wichtigster Baustein zahlreicher Chinocyane, dann wieder tritt sie, dank der in ihr vorhandenen konjugierten Kohlenstoffkette, als Wasserstoff-Acceptor in Tätigkeit; in einem dritten Falle spielt sie auf Grund ihrer Oxydierbarkeit die Rolle des Formaldehyd-Lieferanten und schließlich vermag sie offenbar auch durch 1.4-Addition von Wasser in das 1-Alkyl-2-methyl-4-oxy-1.4-dihydrochinolin überzugehen und in dieser Gestalt — dem Michlerschen Hydrol oder einer Syndiazoverbindung<sup>1)</sup> analog reagierend — zur Bildung von Isocyanin-Farbstoffen Anlaß zu geben.

Zum Schluß mögen noch einige Bemerkungen über die Nomenklatur der »Cyaninfarbstoffe im weitesten Sinne« angefügt werden, da dieses Gebiet ja nunmehr als in hohem Grade aufgeklärt gelten kann. Ich halte es für zweckmäßig, die zahlreichen Trivialnamen, trotzdem sie historische Berechtigung haben und auch zur schnellen Charakterisierung wichtiger Einzelglieder nach wie vor Verwendung finden werden, für die wissenschaftliche Namengebung nicht heranzuziehen. An Stelle der Bezeichnungen: Cyanin (= Lepidincyanin), Isocyanin, Pseudo-isocyanin, Dicyanin, Pseudo-dicyanin, wozu durch die englischen Forscher Mills und Hamer<sup>2)</sup> für pinacyanol-artige Farbstoffe noch der Ausdruck »Carbocyanin« und durch die Amerikaner Adams und Haller<sup>3)</sup> für die Umsetzungsprodukte von Lepidiniumsalsen mit Formaldehyd und Alkali noch der Name »Kryptocyanine« hinzugekommen ist, schlage ich vor, nur den Fischerschen Ausdruck »Chinocyane« als Oberbegriff für alle diese Substanzen bestehen zu lassen. Unter

<sup>1)</sup> vergl. hierzu meine Ausführungen im J. pr. [2] 102, 71, 72 [1921].

<sup>2)</sup> l. c.      <sup>3)</sup> Am. Soc. 42, 2661; C. 1921, I 574.

Chinocyaninen in diesem Sinne sollen dann die am Stickstoff unmethylierten Salze von Chinolyl-dihydrochinolyl-methanen zu verstehen sein, die zunächst in den nachstehend formulierten drei Spielarten (A, B, C) auftreten können.

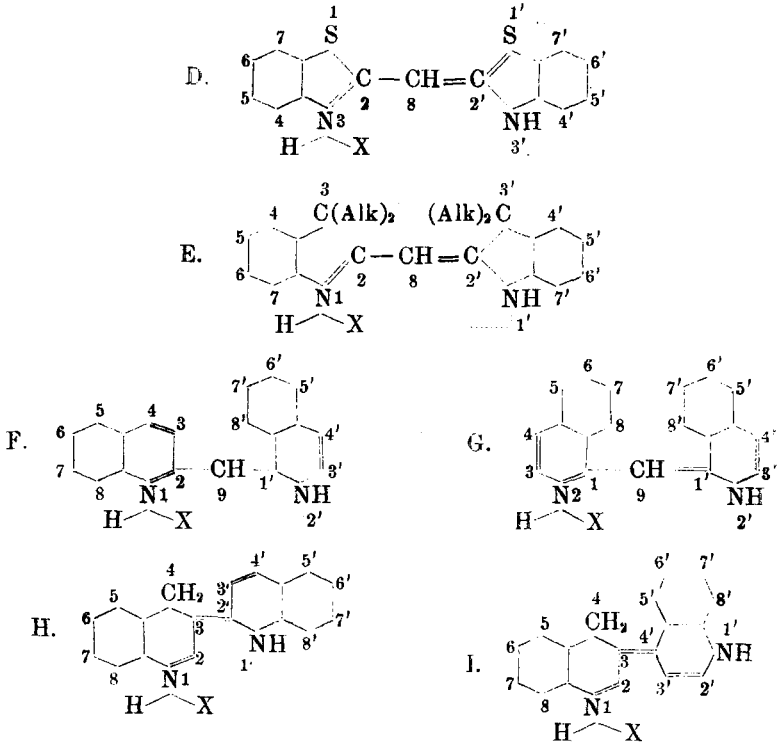


Die erste von diesen Verbindungen ist identisch mit dem interessanten Chinolin-Farbstoff, den G. Scheibe<sup>1)</sup> vor einiger Zeit beschrieben hat. Zur Unterscheidung von den beiden isomeren Muttersubstanzen sei sie, gemäß der in Formel A durchgeführten Bezifferung, als 2.2'-Chinocyaninsalz bezeichnet. B würde dann die Bezeichnung: 2.4'- und C die Bezeichnung 4.4'-Chinocyaninsalz bekommen.

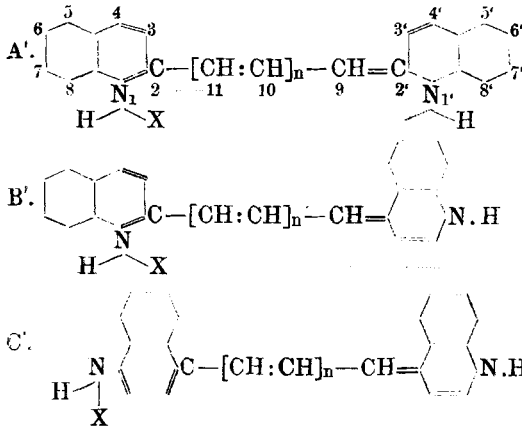
Ganz konform könnte man die von  $\alpha$ -Methyl-benzothiazolen oder von  $\alpha$ -Methyl-indoleninen (Trialkyl-methylen-indolinen) usw. derivierenden Cyanine<sup>2)</sup> als Benzothiazolo-cyanine (kurz: Thiocyanine) (D) resp. als Indolenino-cyanine (kurz: Indocyanine) (E) usw. bezeichnen. Auch gemischte Derivate, wie Thiochinocyanine oder Indochinocyanine usw. sind natürlich denkbar. Hierzu kämen dann noch die verwandten Typen der Iso-chinocyanine (F) und der Di-iso-chinocyanine (G), sowie die etwas abweichend konstituierten Apo-chinocyanine, welche letztere wiederum, entsprechend den Xantho- und Erythro-apocyaninen A. Kaufmanns, in zwei Formen (H) und (I) existieren.

<sup>1)</sup> B. 54, 786 [1921].

<sup>2)</sup> Über diese wird später eingehend berichtet werden.



Von all diesen Typen leiten sich weitere (A', B', C' usw.) dadurch ab, daß  $n$  Vinylengruppen streptostatisch zwischen die Chinolinreste eintreten:





Zu bezeichnen wären diese Verbindungen zweckmäßig, um den Zusammenhang mit den niedrigeren Vinylen-Homologen, der in einer Verlängerung der konjugierten Kette besteht, zum Ausdruck zu bringen, als Strepto-mono-(di-, tri- usw.)-vinylen-2.2'-, bezw. -2.4'- bezw. -4.4'-chinocyaninsalze usw.

Im Folgenden mögen einige Beispiele dartun, wie sich nach diesem Vorschlag die Namengebung für eine Anzahl bekannter Cyaninfarbstoffe gestaltet:

a) Dimethyl-pseudoisocyaninjodid (XV.) = 1.1'-Dimethyl-2.2'-chinocyaninjodid,

b) Äthylrot (Diäthyl-isocyaninnitrat) = 1.1'-Diäthyl-2.4'-chinocyaninnitrat,

c) Pinaverdol = 1.6.1'-Trimethyl-2.4'-chinocyaninjodid,

d) Chinolinrot (IVa.) = 1.1'-Benzyliden-2.2'-chinocyaninchlorid,

e) Iso-chinolinrot (IVb.) = 1.2'-Benzyliden-2.1'-isochinocyaninchlorid,

f) Erythro-apocyaninjodid (IX.) = 1.1'-Dimethyl-3.4'-apochinocyaninjodid,

g) Pinacyanolchlorid (XVI.) = 1.1'-Diäthyl-strepto-mono-vinylen-2.2'-chinocyaninchlorid,

h) Chinolinblau (Diisoamyl-cyaninjodid) = 1.1'-Diisoamyl-4.4'-chinocyaninjodid,

i) Pseudodicyaninbromid (XXV. s. w. u.) = 1.1'-Diäthyl-4.6.4'.6'-tetramethyl-streptomono-vinylen-2.2'-chinocyaninbromid,

k) Dicyanin (XX.) = 1.1'-Diäthyl-4.6.2'.6'-tetramethyl-strepto-mono-vinylen-2.4'-chinocyaninjodid,

l) Dicyanin A<sup>1</sup>) (wahrscheinlich XXVI.) = 1.1'-Diäthyl-4.2'-dimethyl-6.6'-diäthoxy-strepto-mono-vinylen-2.4'-chinocyaninnitrat,

m) Kryptocyanin, identisch mit »Hypocyanin«<sup>2)</sup> von Adams und Haller (wahrscheinlich XXVII.) = 1.1'-Diäthyl-strepto-mono-vinylen-4.4'-chinocyaninjodid,

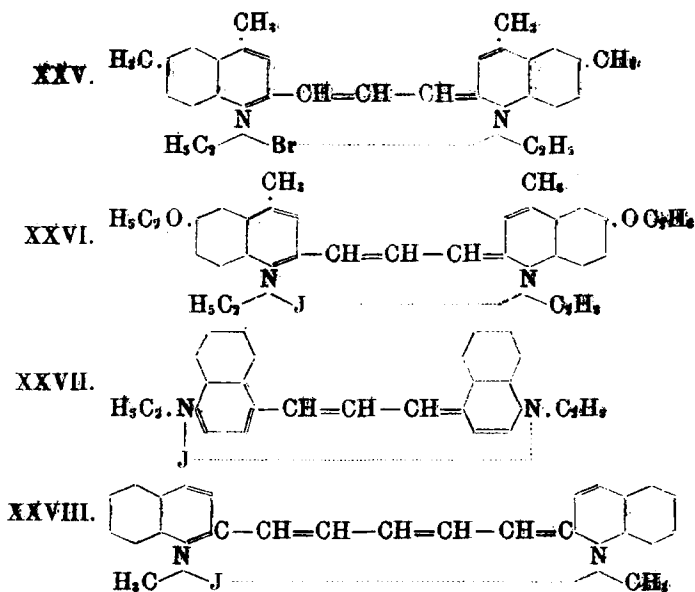
n) Eine Verbindung XXVIII., die ich bereits unter den Händen zu haben glaube und die einen grünen Farbstoff darstellt: 1.1'-Dimethyl-strepto-di-vinylen-2.2'-chinocyaninjodid.

Die Beispiele lassen sich natürlich beliebig vermehren, wie es denn möglich ist, auf Grund dieser Systematik<sup>3)</sup> zahlreiche neue Chinocyanine vor auszusehen.

<sup>1)</sup> vergl. Mikeska, Haller, Adams (Am. Soc. 42, 2392 [1920]).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 42, 2661 [1920].

<sup>3)</sup> Die vorgeschlagene Nomenklatur ist meines Erachtens dem in analogen Fällen im Beilstein, IV. Aufl., Bd. I, S. 44, geübten Gebrauch, die Farbstoffe usw. als Salze entsprechender Pseudobasen aufzufassen, deswegen vorzuziehen, weil ja gerade bei den Chinocyaninen derartige Pseudobasen nicht existieren, also höchstens theoretisch konstruiert werden könnten.



### Beschreibung der Versuche.

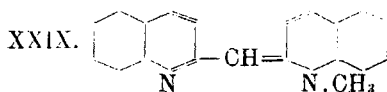
(Mitbearbeitet von H. Zorn.)

Darstellung von Pseudo-isocyaninjodid = 1.1'-Dimethyl-2.2'-chinocyaninjodid (XV.)

Diese Substanz war leicht nach den Angaben von O. Fischer<sup>1)</sup> zu gewinnen. Dagegen haben wir große Schwierigkeiten bei der Nacharbeitung der Scheibeschens Synthese<sup>2)</sup> gehabt. Trotz Anwendung reinsten Chinaldins und sorgfältig destillierten  $\alpha$ -Chlor-chinolins gelang es auch bei Variierung der Temperatur über die angegebenen Grenzen von 180—210° hinaus nicht, das 2.2'-Dichinolylyl-methan zu synthetisieren. Die Ausgangsmaterialien wurden stets unverändert zurückerhalten.

Von der Erfahrung ausgehend, daß die Halogenalkylate des Chinaldins viel reaktionsfähiger sind als dieses selbst, haben wir dann unter Verzicht auf den unalkylierten Methan-körper gleich das 1-Chinolylyl-1'-methyl-1'.2'-dihydro-2'-chinolylylen-methan (XXIX.) dargestellt und es, ohne uns mit seiner vollkommenen Reinigung aufzuhalten, sogleich mit Dimethylsulfat in den Farbstoff übergeführt:

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 100. 89 [1920].      <sup>2)</sup> B. 54. 790 [1921].



Im einzelnen gestaltete sich das Verfahren wie folgt: 2 g  $\alpha$ -Chlor-chinolin wurden mit 6 g Chinaldin-Jodmethylat im Bombenrohr 5 Stdn. auf  $210^\circ$  erhitzt. Das Kondensationsprodukt — eine braune amorphe Masse — wurde mit alkoholischer Kalilauge aus dem Rohr herausgelöst und der Wasserdampf-De- stillation unterworfen. Das hierbei zurückbleibende, braune Harz wurde mit Äther aufgenommen, und der Rückstand dieser vorher mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung mit 3 g Di- methylsulfat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Re- aktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und durch Ausfällen mit Wasser von etwas Ausgangsmaterial befreit, wobei der Farbstoff in Lösung blieb. Die filtrierte tiefrote Lösung ließ nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade und auf Zusatz von Jodka- lium das Jodid des Farbstoffes ausfallen. Zu dessen Rei- nigung machte sich mehrmaliges Umfällen aus alkoholischer Lö- sung mit Äther erforderlich, worauf sich das Pseudo-isocya- ninjodid aus absol. Alkohol in den von den erwähnten Autoren beschriebenen, prächtig grünschillernden, wohlausgebildeten Kry- stallen ausschied. Die Ausbeute betrug bei diesem Verfahren ca. 10 % der berechneten.

0.1205 g Sbst.: 0.0657 g AgJ.

$C_{27}H_{19}N_2J$ . Ber. J 29.65. Gef. J 29.47.

Pinacyanoljodid = 1.1'-Diäthyl-strepto-mono- vinylen-2.2'-chinocyaninjodid (analog XVI.).

In einem mit Tropftrichter und Thermometer versehenen Claisen-Kolben werden 6 g Chinaldin-Jodäthylat mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid zum Kochen erhitzt, worauf man zu der schwach siedenden Lösung innerhalb 5 Min. 2 g ortho- ameisensaures Äthyl zutropfen läßt. Der zunächst gelbe Kolbeninhalt färbt sich bald grün und schließlich tiefblau, während sich gleichzeitig Krystalle ausscheiden und ein Gemenge von Essigsäure-äthylester, Jodäthyl und wenig Essigsäure-an- hydrid abdestilliert. Gegen Schluß steigert man die Temperatur und verjagt etwa die Hälfte des angewandten Essigsäure-anhy- drids. Aus dem Kolbenrückstand scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei von bereits ziemlich reinem Pinacyanoljodid aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann man den Farbstoff in

prächtig grünglänzenden, kleinen Prismen erhalten, die nach dem Trocknen bei 140° analysenrein sind und sich hinsichtlich des Schmp. (278° unt. Zers.) und des Absorptionsspektrums als vollständig identisch erweisen mit dem nach dem Formaldehyd-Verfahren leicht gewinnbaren Produkt. Die Ausbeute beträgt 2.4 g an reinem Farbstoff, also ca. 50%.

1.1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2.2'-chinocyaninjodid.

Der Farbstoff wird ganz entsprechend der vorstehenden Vorschrift für das Äthylderivat hergestellt. In seinem äußeren Habitus gleicht er weitgehend dem höheren Homologen. Die Lage seines Haupt-Absorptionsbandes ist so gut wie gar nicht verändert gegenüber der des Diäthyl-pinacyanoljodids, was mit ähnlichen Beobachtungen O. Fischers<sup>1)</sup> übereinstimmt.

0.1116 g Sbst.: 0.0573 g AgJ.

$C_{23}H_{31}N_2J$ . Ber. J 27.94. Gef. J 27.75.

Die eben geschilderten Darstellungsmethoden lassen sich weitgehend variieren. Man kann z. B. die Chinaldinumsalze in siedender Nitrobenzol-Lösung mit dem Orthoameisenester umsetzen oder so verfahren, daß man die quartären Salze in Chinaldin (oder auch in Pyridin) löst und mit dem Ester und Chlorzink längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach zweckentsprechender Aufarbeitung erhält man stets mehr oder weniger beträchtliche Mengen an Pinacyanol. Daß sich Trihalogen-methane, insbesondere Jodoform, ebenfalls zur Synthese verwenden lassen, wurde bereits im theoretischen Teil erwähnt.

Spektroskopie.

Die Absorptionskurven der Farbstoffe wurden, soweit das sichtbare Spektrum in Frage kam, durch möglichst sorgfältige okulare Feststellung der Absorptionsgrenzen mit dem Zeißschen Gitter-Spektroskop bestimmt, da die Feinheiten des Spektrums so viel besser ermittelt werden konnten als mit dem zur Verfügung stehenden, nur sehr geringe Dispersion zwischen 800 und 400  $\mu$  besitzenden Quarz-Spektrographen von Gehrke und Reichenheim. Die im Ultraviolett verlaufenden Teile der Kurven wurden dagegen mit diesem vortrefflichen Apparat bestimmt unter Verwendung von eisen-imprägnierten Kohle-Elektroden als Lichtquelle. Zu den auf diese Weise ermittelten, in der oben abgebildeten Figur enthaltenen Absorptionskurven ist zu bemerken, daß ihre zwischen 700 und 400  $\mu$  verlaufenden Teile

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 98, 210 [1920].

naturgemäß mit den Fehlern behaftet sind, die sich aus der verschiedenen großen Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die Lichtintensität der einzelnen Spektralfarben ergeben. So ist anzunehmen, daß bei der Kurve des Pinacyanols mit einem ersten Absorptionsminimum im Grüngelb ( $573\mu\mu$ ) dieses Minimum relativ zu hoch liegend befunden wurde, gegenüber dem entsprechenden im Grünblau befindlichen Minimum des Pseudo-isocyanins. Wäre das Auge gleich empfindlich für diese Bezirke des Spektrums (während es in Wirklichkeit seine größte Empfindlichkeit für Licht von der ungefähren Wellenlänge  $560\mu\mu$  besitzt), so würden die an und für sich schon sehr ähnlichen Kurven der beiden Farbstoffe sicher noch etwas besser übereinstimmen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, die angenehme Pflicht des Dankes gegenüber der Direktion der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen zu erfüllen, die mich mit wertvollem Material unterstützt hat.

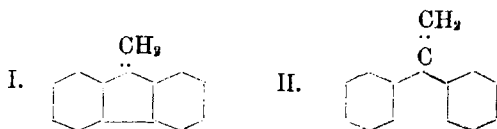
Dresden, den 24. August 1922.

### 362. Heinrich Wieland, Fritz Reindel und Juan Ferrer: Über Biphenylen-äthyl<sup>1</sup>).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München  
u. aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Zur Beschäftigung mit dem in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoff (I.) führte die Absicht, seine Reaktionsweise mit der des *asymm.* Diphenyl-äthylens (II.) zu vergleichen.



Zuerst war an die Addition von Salpetersäure gedacht, die beim Diphenyl-äthyl<sup>2</sup>) besonders glatt verläuft. Biphenylen-äthyl<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Nach der Niederschrift des Manuskripts entnehme ich dem heute (3. Aug.) erschienenen Heft 7 dieser Zeitschrift S. 2032 die Kenntnis einer Arbeit von Sieglitz u. Jassoy über den gleichen Gegenstand. Ihre Ergebnisse, die dem Ziel der Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs fern geblieben sind, konnten hier nicht mehr berücksichtigt werden.

H. Wieland.

<sup>2</sup>) B. 54, 1770, 1854 [1921].