Zur Frage der Konstitution der Cyanine;

von

W. König und O. Treichel.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Die Struktur der von Williams¹⁾ 1856 entdeckten, als photographische Sensibilisatoren wichtigen blauen Cyanine und der analogen, von Spalteholz²⁾ zuerst synthetisierten roten Isocyanine — welche beiden Gruppen zusammen mit verschiedenen später entdeckten, ebenfalls von Chinoliniumsalzen derivierenden Farbstoffen nach einem Vorschlag O. Fischers³⁾ zweckmäßig unter der Bezeichnung „Chinocyanine“ vereinigt werden — war bis jetzt immer noch nicht als vollkommen klargestellt anzusehen. Zwar schien bereits vor 8 Jahren, nachdem sich zahlreiche Forscher⁴⁾ mit dem Problem befaßt hatten, die Entscheidung insbesondere durch A. Kaufmanns⁵⁾ Forschungen endgültig zugunsten des erstmalig von dem einen von uns⁶⁾ vorgeschlagenen Formelpaares Ia und Ib mit zwei intakten Chinolinringen gefallen zu sein, gleichzeitig hatte aber W. König⁷⁾ im Gegensatz zu seiner früheren Anschauung der Meinung Ausdruck verliehen, daß eine andere, kurz vorher von A. Kaufmann⁸⁾ vorübergehend in Betracht

¹⁾ Jahresb. 1856, 532; 1860, 735.

²⁾ Ber. 16, 1847 (1883).

³⁾ Dies. Journ. [2] 98, 204; 100, 86.

⁴⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Rec. de trav. chim. 2, 28; 3, 317; A. W. Hofmann, Jahresb. 1862, 351; Miethe u. Book, Ber. 37, 2008, 2821 (1904); Book, Ber. 38, 3804 (1905); Decker, Ber. 24, 692 (1891); Vongerichten, Ber. 41, 3054 (1908); Decker u. Kaufmann, dies. Journ. [2] 84, 219.

⁵⁾ Ber. 44, 690 (1911); 45, 1404 (1912).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 73, 100.

⁷⁾ Dies. Journ. [2] 86, 166.

⁸⁾ Ber. 44, 690 (1911).

gezogene Struktur mit einem aufgesprengten Pyridinkern gemäß den Formelbildern II a und II b aus verschiedenen Gründen den Vorzug verdiente.

I a. Rotes Isocyanin

I b. Blaues Cyanin (Lepidinecyanin)

II a. Isocyanin

II b. Lepidinecyanin

Diese Gründe waren die folgenden:

1. Die Bildung nach II konstruierter Farbstoffe erklärte sich ungezwungen aus der durch Rosers und Kaufmanns Untersuchungen gestützten Annahme heraus, daß die Pseudobasen der Chinoliniumsalze, die Chinolanole, als o-Alkylaminozimtaldehyde reagieren könnten.

2. Die „offene“ Formulierung brachte die Analogie zum Ausdruck, welche bezüglich des äußeren Habitus und der Säureempfindlichkeit zu bestehen schien zwischen den Cyaninen und den von dem einen von uns¹⁾ gewonnenen Kondensationsprodukten aus p-Dimethylamidobenzaldehyd und Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen, die ebenfalls rote bzw. violettblaue Farbstoffe darstellen.

3. Die leichte Entfärbung durch Säuren, welche für die beiden in Rede stehenden Chinocyaningruppen von jeher als besonders charakteristische Erscheinung angesehen worden ist, ließ sich ungezwungen auf die Ausschaltung der orthoständigen auxochromen Monoalkylaminogruppe zurückführen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 172. Die Farbstoffe sind dort nur kurz erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben worden.

Für die Kettenformel sprachen ferner

4. das gegenüber Alkalien und Säuren ganz abweichende Verhalten der von dem einen von uns¹⁾ dargestellten Chinolin-Indolfarbstoffe, welchen zweifellos die mit der Ringformel (I) der Cyanine beinahe völlig übereinstimmende Struktur (IIIa) bzw. (IIIb)²⁾ zukommt:

III a. Gelbroter

III b. Blauroter

gegen Säure wenig empfindlicher, alkaliunechter Farbstoff,

sowie endlich

5. die Existenz der von A. W. Hofmann³⁾ beschriebenen Cyanine aus den Halogenalkylaten des Benzothiazols und dessen α -Methylderivats, bei welchen Verknüpfung der heterocyclischen Ringe durch ein γ -C-Atom naturgemäß ausgeschlossen war.

Um die endgültige Entscheidung über die beiden zur Wahl stehenden Formelpaare zu treffen, hatte der eine von uns bereits im Jahre 1912 spektrographische Untersuchungen als wichtigstes Hilfsmittel bezeichnet.⁴⁾ Im Jahre 1914 sind dann diese Arbeiten von uns in Angriff genommen worden, konnten aber — infolge unserer $4\frac{1}{2}$ jährigen Einberufung zum Heeresdienst — erst 1919 zu einem gewissen Abschluß geführt werden.⁵⁾ Das Resultat desselben sei vorweg genommen: Es besteht in der Ausscheidung der Kettenformel II für die in Rede stehenden Chinocyanine, mit anderen Worten, in einer starken Festigung der Kaufmann-Königschen Ringformel I.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 514.

²⁾ Solche am Stickstoff alkylsubstituierte Farbstoffe sind erst neuerdings dargestellt worden. Hierüber wird später berichtet werden.

³⁾ Ber. 20, 2264 (1887).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 86, 174.

⁵⁾ Vgl. die Dr. Ing.-Dissertation von O. Treichel, „Beiträge zur Konstitution der Chinocyanine“, Dresden 1919.

Gewonnen wurde dieses nach obigem zunächst überraschende Ergebnis auf folgendem Wege:

Da die offenen Formeln IIa und IIb die Iso- und Lepidincyanine als Kondensationsprodukte von Monoalkylaminzimaldehyden mit Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen erscheinen ließen, wurde zunächst versucht, die entsprechenden Dialkylamidoverbindungen durch Kondensation des noch unbekannten o-Dimethylaminozimaldehyds mit den genannten Cyclammiumsalzen herzustellen, um sie spektroskopisch und chemisch mit den echten Cyaninen vergleichen zu können. Die Erreichung dieses Zieles scheiterte indessen an der bisher noch nicht überwundenen Schwierigkeit, den erwähnten Aldehyd durch Kondensation des o-Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd zu gewinnen. Die Lösung des Problems gelang aber indirekt auf Grund folgender Tatsachen: Zunächst wurde festgestellt, daß das durch Umsetzung von p- bzw. o-Dimethylaminobenzaldehyd mit Chinaldiniumsalzen erhaltene Farbstoffpaar IVa und IVb

zwar in chemischer und spektroskopischer Hinsicht gewisse Verschiedenheiten aufwies, daß es jedoch in mit Mineralsäuren entfärbten alkoholischen Lösungen innerhalb der Versuchsfehler identische Ultraviolettabsorptionskurven ergab, d. h. sowohl bei der p- wie bei der o-Verbindung gelingt es, durch überschüssige Säure die auxochrome Wirkung der Dimethylaminogruppe völlig zu vernichten, so daß in beiden Fällen nur das gleiche, holochinoid gebaute „Skelett“ oder — wie man auch sagen kann — das Chromogen dieser Farbstoffe in die Erscheinung tritt (vgl. Fig. 1). Aus diesem Ergebnis dürfte dann der Analogieschluß gezogen werden, daß das nachstehend skizzierte Farbstoffpaar A und B, von dem nur B synthetisiert werden konnte, in mineralaurer Lösung ebenfalls dasselbe Absorptionsspektrum zeigen würden.

Beim Vergleich der Absorptionskurve des mit Mineralsäure entfärbten Farbstoffs B mit der Kurve des gleicherweise entfärbten analogen Isocyanins¹⁾ hätte sich dann — da er-

- I. - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinoldimethylperchlorat.
 II. ————— = o-Dimethylaminobenzylidenchinoldimethylperchlorat.
 III. × × × × = I, durch HCl entfärbt.
 IV. - · - · - = II, durch HCl entfärbt.

Fig. 1.

fahrungsgemäß eine CH_3 -Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms die Absorption im allgemeinen so gut wie gar nicht verändert — die fast völlige Identität dieser Kurven heraus-

¹⁾ Zu den spektroskopischen Vergleichen wurden in allen Fällen die leicht ganz rein herzustellenden, gut krystallisierten Perchlorate der Farbbasen verwendet.

stellen müssen, falls wirklich das Isocyanin nach der Kettenformel IIa gebaut wäre. Unsere Spektrogramme (vgl. Fig. 2 III und IV) beweisen jedoch das Vorhandensein sehr großer Unterschiede: Das mit Säuren entfärbte Isocyanin ist im Ultraviolett beträchtlich durchlässiger als das entsprechende saure Salz des Cinnamylidenderivats. Ferner gewährt die Absorptionskurve des Farbstoffs aus o-Dimethylamidobenzaldehyd

- I. - - - - - = Methylisocyaninperchlorat in Alkohol.
 II. ————— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat in Alkohol.
 III. - · - · - = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat, durch HCl entfärbt.
 IV. + + + + + = I (Isocyanin) durch HCl entfärbt.

Fig. 2.

und Chinaldiniummethylperchlorat einen total anderen Anblick als die des einsäurigen Isocyaninperchlorats (vgl. Fig. 2 I u. II), während man auf Grund zahlreicher, später im Zusammenhang zu veröffentlichender Beobachtungen an „konjugiert-homologen“, d. h. durch Mehrgehalt von streptostatisch konjugierten Vinylengruppen sich unterscheidenden Verbindungen eine weitgehende

Ähnlichkeit der Schaulinien dieser beiden Farbstoffe bei Annahme der offenen Struktur für das Isocyanin erwarten müßte. Überdies war auch schon bei der Herstellung der sauren Vergleichslösungen, wobei natürlich quantitativ gearbeitet werden mußte, aufgefallen, daß der Cinnamylidenfarbstoff doch ungleich mehr Säure zur Entfärbung verlangt, als das Isocyanin; und schließlich hat sich auch aus Untersuchungen, die von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen in dankenswerter Weise angestellt wurden, ergeben, daß die Benzylidenfarbstoffe (Formel IVa) als Sensibilisatoren nicht brauchbar sind, woraus man wohl schließen darf, daß dies auch bei den Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffen der Fall sein würde.

So zeigen denn diese chemischen und spektroskopischen Befunde einwandfrei, daß die Isocyanine und die Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffe nach verschiedenen Grundrissen aufgebaut sind, daß also die cyclische Formel Ia als der richtige Ausdruck für die ersteren gelten muß. Da bei den blauen Lepidincyaninen, die sich nur durch Mehrgehalt einer konjugierten Vinylengruppe von ihren roten Vettern unterscheiden, die Verhältnisse, wie qualitative Versuche zeigten, genau ebenso liegen, so ist gleichzeitig auch deren Konstitution zugunsten des Strukturbildes Ib entschieden.

Selbstverständlich bedürfen diese Formeln im Sinne der modernen, mit Partialvalenzen arbeitenden Anschauungen noch einer feineren Ausgestaltung, die sich etwa durch das Bild V für das Isocyanin wiedergeben läßt, worin die geschlängelten Linien Beträge von Valenzabsättigung darstellen, die zwischen Null und dem Normalwert einer Wasserstoffvalenz schwanken können, und für die außerdem die Beziehung gilt, daß die Summe von je zwei derartigen Teilvalenzen an einem und demselben Atom stets einer Wasserstoff- (oder Chlor-)valenz gleichkommt.¹⁾

¹⁾ Derartige Formulierungen sind auf der Grundlage der A. Wernerschen, von Kauffmann ausgebauten Anschauungen zuerst von dem leider auf dem Felde der Ehre gebliebenen K. Gebhard (dies. Journ. 84, 561), dann auch von dem einen von uns (dies. Journ. 88, 208) angewandt worden.

Der Vorzug dieses Symbols besteht einerseits darin, daß es den „merichinoiden“¹⁾ Zustand, der charakteristisch für jeden wirklichen Farbstoff ist, andeutet, andererseits darin, daß es außer der bisher immer für die Isocyanine benutzten Formel I auch die zweite mögliche Grenzformel VI als Sonderfall umschließt:

Zwar meint A. Kaufmann²⁾, es komme infolge der von ihm konstatierten pyrogenen Abspaltung von Jodäthyl aus dem durch Umsetzung des 2-Phenylchinolinjodmethyllats mit Chinaldiniumäthyljodid gebildeten Farbstoff nur die Formel Ia in Frage; die kürzlich im Chem. Zentralbl.³⁾ referierten Befunde der englischen Forscher Mills und Wishart, welche sich neuerdings mit den Cyaninen befaßt und durch oxydativen Abbau die Ringstruktur dieser Farbstoffe ebenfalls erhärtet haben, sprachen jedoch mit gleicher Beweiskraft für die tautomere Formel VI. Die Wahrheit liegt also tatsächlich in der Mitte, d. h. das Anion hat, wie dies in der Nebenvalenzformel V zum Ausdruck kommt, Beziehungen zu den beiden Stickstoffatomen. Welchen von den zwei Grenzzuständen sich

¹⁾ Die Beziehungen des Anions zu den p-ständigen C-Atomen der beiden Benzolkerne, die von sehr wesentlichem Einfluß auf die Erzeugung der Farbe sind, sind in der Formel — um das Bild nicht zu unübersichtlich zu gestalten — vernachlässigt.

²⁾ Ber. 45, 1406 ff. (1912).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1920, II, 413 (Journ. Chem. Soc. 117, 579).

ein bestimmtes Cyanin mehr oder minder nähert, wird jeweils von den Substituenten, in zweiter Linie auch vom Anion abhängen.

Nachdem so die Ringformel für die Iso- und Lepidincyanine festgelegt worden ist, erübrigt es noch, die oben für die Kettenformel angeführten Gründe, mit Ausnahme des durch Vorstehendes bereits erledigten Grundes Nr. 2, einer kurzen Revision zu unterziehen.

ad 1. Bezüglich der Bildung der Cyanine könnte man zwar immer noch die von A. Kaufmann¹⁾ geäußerte Ansicht vertreten, daß sich an der Aldehydform der Chinolanoale eine 1,4-Addition des Methylchinoliniumsalzes unter nachfolgender Ringschließung und Dehydrierung abspiele, auf Grund der von Vongerichten²⁾ festgestellten Tatsache, daß die von n-Alkyl- α - oder - γ -methylchinolanolen derivierenden Anhydrobasen sich mit Chinoliniumsalzen unmittelbar in Cyanine umzusetzen vermögen, dürfte es indessen richtiger sein, den Vorgang als Analogon einer Diazokuppelung aufzufassen, wobei das quaternäre Chinoliniumsalz dem Diazoniumsalz, das aus jenem entstehende Chinolanol dem Syndiazohydrat, die „Isobase“ einem in Orthostellung kuppelnden tertiären Amin entsprechen würde.³⁾ So könnte man beispielsweise die Isocyaninbildung durch nachstehendes Schema veranschaulichen: (Siehe die folgende Seite!)

ad 3. Die sehr große Säureempfindlichkeit der Iso- und Lepidincyanine und die wesentlich geringere der Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe ist offenbar verschiedenartig zu deuten. Bei letzteren wird zweifellos die auxochrome Dimethylaminogruppe ausgeschaltet; da sie aber wegen der direkten Bindung an den Benzolkern in ihrer Basizität beeinträchtigt ist, wird die Hydrolyse zunächst noch eine Rolle spielen und nur durch viel überschüssige Säure praktisch völlig zurückgedrängt werden können, wozu, wie ein Versuch lehrte, in 0,004 n. alkoholischer Lösung etwa 20 Mol Salzsäure

¹⁾ Ber. 45, 1408 (1912).

²⁾ Ber. 44, 3060 (1911).

³⁾ Diese Auffassung wird gestützt durch die von dem einen von uns (K.) gemachte Beobachtung, daß die Anhydrobasen der Chinolanoale mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen, worüber später ausführlicher berichtet werden wird.

erforderlich sind. Die momentane Entfärbung der Chinocyanine durch bereits 1 Mol Mineralsäure wird man sonach nicht auf dieselbe Ursache zurückführen können. Denn wenn die sauren Salze etwa die Formel VII hätten, so wäre eher eine größere, als eine geringere hydrolytische Dissoziation vorauszusehen als bei den Cinnamylidenverbindungen. Die Säureadditionsprodukte der Cyanine müssen deshalb, wie dies auch A. Kaufmann¹⁾ bereits vermutet hat, als Dialkylatsalze von Dichinolylmethanen (z. B. der Formel VIII) aufgefaßt werden.

Die völlige Berechtigung dieser Annahme fällt ohne weiteres in die Augen, wenn man die Ultraviolettabsorptions-

¹⁾ Ber. 45, 1408 (1912).

kurve des durch überschüssige Salzsäure entfärbten Isocyaninperchlorats IX

vergleicht mit der des n-Methylchinaldiniumperchlorats (X) (vgl. Fig. 3). Beide Kurven sind einander sehr ähnlich. Die

- I. ----- = durch HCl entfärbtes Methylisocyaninperchlorat.
 II. ————— = Methylchinaldiniumperchlorat.

Fig. 3.

Maxima der Absorption stimmen fast genau überein, nur ist die „Persistenz“ der Hauptbande etwas verschieden: Der Boden der Kurve liegt bei dem zwei Chinolinkerne enthaltenden entfärbten Isochinolin — wie dies von vornherein zu erwarten war — bei geringeren Schichtdicken, als bei dem einfachen Chinaldiniumsalz.

Den grundsätzlichen Unterschied, den die Cinnamylidenfarbstoffe bei der Säureaddition gegenüber den Cyaninen erkennen lassen, kann man demnach auch in die Worte prägen: „Bei jenen wird die eine auxochrome Aminogruppe außer

Gefecht gesetzt, bei diesen ein wesentlicher Bestandteil des Chromophors.“

Ihre ungezwungene Erklärung findet diese auffallende Addition von Mineralsäuren an die Cyanine, wenn man sich — etwa durch ähnliche Überlegungen, wie sie Thiele¹⁾ für die Ableitung der Partialvalenzformel des Anthracens angestellt hat — darüber klar wird, daß das zwischen den Pyridinkernen stehende Methinkohlenstoffatom befähigt sein muß, unter Umständen Restaffinitäten zu betätigen. Seine beiden Nachbar-C-atome sind ja genötigt, an den unmittelbar, bzw. an den durch Vermittlung einer Vinylengruppe angeschweißten Benzolkern Valenzbeträge abzugeben, was zur Folge haben muß, daß seine eigene Affinität nicht mehr vollen Ausgleich nach beiden Seiten hin findet. An diesem Kohlenstoffatom kann sich also — zunächst wohl in Form einer sehr lockeren Additionsverbindung — die Säure anlagern. Andererseits ist klar, daß, je nachdem man den Grenzzustand I oder VI für das Cyanin der Betrachtung zugrunde legt, immer entweder an der einen oder der anderen cyclisch gebundenen Amino- gruppe Restvalenz auftritt, welche das Anion jenes addierten Säuremoleküls zu binden bestrebt sein wird. Der Vorgang ist somit seinem Wesen nach mit einer 1,6- bzw. 1,4-Addition verwandt (vgl. nachstehendes Schema).

¹⁾ Ann. Chem. 306, 141.

Vielleicht kann man aus dieser eigenartigen Säureanlagerung sogar noch einen viel allgemeineren Schluß ziehen, nämlich den, daß an den Gliedern der konjugierten chromophoren Kette eines wahren Farbstoffs abwechselnd positive und negative Restvalenzen durch die Wechselwirkung des Anions mit den am Ende der Kette befindlichen Atomen induziert werden, dergestalt, daß ungeradzahlige Kohlenstoffatome positiv, geradzahlige negativ werden.

ad 4. Die Frage, warum die mit den Cyaninen nahezu gleichkonstituierten Chinolin-Indolfarbstoffe (IIIa und b) sich gegen Säuren und Alkalien ganz anders verhalten — gegen erstere sind sie viel resistenter, mit letzteren bilden sie Pseudo- bzw. Anhydrobasen — behält nach wie vor ihre volle Berechtigung. Im Gange befindliche Untersuchungen werden hoffentlich Klarheit hierüber bringen. Vorläufig kann man nur vermuten, daß die Alkaliunechtheit dieser Farbstoffe darin begründet liegt, daß bei ihnen zwischen den beiden heterocyclischen Ringen im Gegensatz zu den Cyaninen zwei streptostatische, also leicht zugängliche Methingruppen vorhanden sind, von denen die eine, bei freier Koordinationsstelle, positive Restvalenz betätigen und demzufolge Hydroxylionen fixieren kann. Mit anderen Worten: Bei diesen Indolfarbstoffen vermag sich leicht die Pseudobase zu bilden, wodurch die Konjugation der beiden Benzolkerne unterbrochen wird, was dann zur Vernichtung der Farbe führt. Bei den Cyaninen dagegen finden die Hydroxylionen keinen so bequemen Ruhepunkt und müssen deshalb in der 2. Sphäre verharren, wo sie selbstverständlich im Wettbewerb mit den vorhandenen Säureanionen stehen. Daher die Alkaliechtheit der Cyanine.

ad 5. Der gegen die γ -Ringformel der Cyanine schwerst-wiegende Einwand, daß es nach A. W. Hofmann echte Benzothiazolcyanine gäbe, ist durch die vorstehenden Erörterungen zunächst ebenfalls noch nicht beseitigt. Wir hatten deshalb als wichtigen Programmpunkt unserer Arbeit das nähere Studium dieser schwefelhaltigen Cyanine ins Auge gefaßt, haben aber nach kurzen, unten noch zu berührenden Vorversuchen darauf verzichtet, weil Otto Fischer¹⁾ gelegentlich seiner vorjährigen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 98, 204 (1919); 100, 86 (1920).

wertvollen Beiträge zur Chemie der Chinocyanine die Bearbeitung jener Thiazolfarbstoffe für sich und seine Mitarbeiter in Anspruch genommen hat und zu erwarten war, daß diese Fischerschen Untersuchungen an dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht nur nichts ändern, sondern es aller Wahrscheinlichkeit nach stützen würden. Der genannte Forscher hat ja gezeigt, daß die Gruppe der Chinocyanine wesentlich vielgestaltiger ist, als man früher angenommen hat. Die A. W. Hofmannschen Farbstoffe können somit einer ganz anderen Untergruppe angehören. Gestützt wird diese Vermutung durch die Eigenschaften eines analog den Hofmannschen Angaben aus Benzothiazolmethylperchlorat und α -Methylbenzothiazolmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit Natronlauge — allerdings nur in sehr geringer Menge — gewonnenen gelbstichigroten Farbstoffe, der gegen Säuren viel unempfindlicher¹⁾, gegen Alkalien dagegen etwas weniger beständig ist als ein Isocyanin. Vielleicht muß man ihn in Rücksicht auf seinen Farbton in die Gruppe der „Pseudoisocyanine“ (nach der Fischerschen Nomenklatur) einreihen. In die der „Pseudodicyanine“, wie dies O. Fischer vermutet hat, dürfte er kaum gehören, weil er sonst blau sein und aus Methylbenzothiazolmethylperchlorat allein durch Formaldehyd und Alkali usw. entstehen müßte. Beides ist aber nicht der Fall.

Bei Gelegenheit der vorstehend geschilderten Untersuchungen ist außer den erwähnten noch eine ganze Reihe anderer Kondensationsprodukte von Dimethylamidobenz- und zimaldehyden mit α - und γ -Methylcyclammoniumsalzen dargestellt worden. Ihre spektroskopische Untersuchung lieferte zwar für die Konstitutionsbestimmung der Cyanine kein neues Moment; die Absorptionskurven einiger dieser Farbstoffe seien aber doch hier mitgeteilt (vgl. die Fig. 4—6), weil sich aus ihnen einige bemerkenswerte, teilweise sogar allgemeineren Charakter tragende Schlüsse ziehen lassen, nämlich

1. daß die o-Dimethylamidoverbindungen in viel geringerem Grade wahre Farbstoffe sind als die p-Verbindungen, deren

¹⁾ Er läßt sich z. B. aus kongosauer reagierenden Lösungen waschecht auf tannierte Baumwolle fixieren.

Absorptionskurve einen viel „selektiveren“ Charakter besitzt (vgl. Fig. 4 I und III, II und IV);

- I. - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- II. - · - · - = p-Dimethylaminobenzyliden- μ -methylbenzothiazolmethylperchlorat.
- III. ————— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- IV. + + + + = o-Dimethylaminobenzyliden- μ -methylbenzothiazolmethylperchlorat.

Fig. 4.

- I. - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- II. ————— = p-Dimethylaminobenzyliden- α -methyl- α' -phenylpyridinmethylperchlorat.
- III. - · - · - = I, entfärbt durch HCl.
- IV. x x x x x = II, entfärbt durch HCl.

Fig. 5.

2. daß der Rest des α -Methyl- α' -phenylpyridins, bei welchem kein unmittelbarer Konnex des Stickstoffs mit dem Benzolkern besteht, an Stelle des Chinaldinrestes in einen solchen Farbstoff eingeführt, die Absorption stark hypsochrom beeinflußt (vgl. Fig. 5 I und II, III und IV);

- I. ————— = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat.
 II. - - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenlepidinmethylperchlorat.
 III. = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
 IV. × × × × × = I, entfärbt durch überschüssige HCl.
 V. + + + + + = III, entfärbt durch überschüssige HCl.

Fig. 6.

3. daß der Ersatz einer cyclisch gebundenen Vinylengruppe durch ein Schwefelatom — der bekanntlich zahlreiche physikalische Eigenschaften der betreffenden Verbindungen kaum berührt — auch den Charakter der Absorption nur unwesentlich verändert. Die Hauptbande ist höchstens etwas schmaler, und das Maximum nur ganz wenig nach längeren Wellen verschoben (vgl. Fig. 4 I und II, III und IV), und

4. daß eine streptostatisch eingefügte Vinylengruppe das Maximum der Hauptabsorption, ohne daß die Form der Kurve wesentlich geändert wird, nach längeren Wellen und geringeren Schichtdicken verschiebt. Dieser auxochrome Effekt ist seinem absoluten Betrage nach weitgehend von der Konstitution des betreffenden Substanzenpaares abhängig. Bei wirklichen Farb-

stoffen ist er geringer als bei Nichtfarbstoffen¹⁾ (vgl. Fig. 6 I und III, IV und V).

Experimenteller Teil.

A. Präparatives.

1. Ausgangsmaterialien.

Für die Darstellung der vorerwähnten Dimethylaminobenz- und cinnamylidenfarbstoffe wurden an Aldehyden benutzt: 1. käuflicher p-Dimethylaminobenzaldehyd, 2. o-Dimethylaminobenzaldehyd, dargestellt nach Bamberger²⁾ aus Anthranil und 3. p-Dimethylaminozimtaldehyd, dessen Reindarstellung nach Möhlau und Adam³⁾ unerwartet schwierig war. Die Kondensation des Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd wurde deshalb von Herrn W. Schramek eingehend studiert mit dem Ergebnis, daß eine sichere Vorschrift ermittelt wurde. Näheres hierüber, sowie über interessante Nebenprodukte der Reaktion wird später mitgeteilt werden. Hier sei nur erwähnt, daß reiner p-Dimethylaminobenzaldehyd tiefgelbe Blättchen vom Schmp. 141°, nicht 133°, wie in der Literatur angegeben ist, darstellt, und daß er sich im Vakuum der Quecksilberluftpumpe fast unzersetzt destillieren läßt.

o-Dimethylaminozimtaldehyd konnte, wie bereits erwähnt, bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da nur geringe Mengen des kostbaren o-Dimethylaminobenzaldehyds zur Verfügung standen, und die Umsetzung außerordentlich träge verlief.

Die als zweite Komponenten der Kondensationsprodukte benötigten Cyclammoniumsalze gelangten fast durchweg in Form der sehr leicht rein zu gewinnenden, gut krystallisierten Perchlorate zur Umsetzung. Ihre Darstellung erfolgte nach dem von dem einen von uns früher angegebenen Verfahren.⁴⁾

¹⁾ Auch bei mehreren anderen Gruppen von Substanzen ist dieser Effekt eingehend studiert worden. Hierüber wird — wie bereits S. 68 erwähnt — später zusammenfassend berichtet werden.

²⁾ Ber. 37, 972 (1904).

³⁾ Z. f. Farbenchemie 1906, 402.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 85, 520.

Auf diese Weise wurden außer dem bereits l. c. beschriebenen Chinaldinmethylperchlorat dargestellt:

1. das Lepidinmethylperchlorat (Schmp. 153°).

0,1379 g gaben 0,0763 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4NCl$:	Gefunden:
Cl 13,77	13,69 % ¹⁾

2. Das α -Methyl- α' -phenylpyridinmethylperchlorat (aus dem nach M. Scholtz²⁾ durch innere Kondensation des Cinnamyliden-acetoxims gewonnenen α -Methyl- α' -phenylpyridin; farblose Nadeln vom Schmp. 178°).

0,2276 g gaben 0,1154 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4NCl$:	Gefunden:
Cl 12,51	12,54 %

3. Das Benzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 149°).³⁾

0,1943 g gaben 0,1129 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_8O_4NSCl$:	Gefunden:
Cl 14,20	14,38 %

4. Das μ -Methylbenzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 126°).

0,2314 g gaben 0,1266 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4NSCl$:	Gefunden:
Cl 13,45	13,50 %

2. Farbstoffe.

Die Darstellung erfolgte in fast allen Fällen durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin als Katalysator. Die Umsetzung vollzog sich besonders glatt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, weniger gut mit der o-Verbindung; noch langsamer verlief sie mit p-Dimethylamidozimtaldehyd. Chinaldiniumsalze reagierten im allgemeinen wesentlich schneller als die Lepidiniumverbindungen. Die μ -Methylbenzothiazoliumsalze sowie das α -Methyl- α' -phenylpyridinmethylperchlorat ähnelten in bezug auf die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung den ersteren. In einigen Fällen erwies

¹⁾ Die Aufschließung für die Halogenbestimmung erfolgte durchweg mittels der Sodaschmelze.

²⁾ Ber. 28, 1727 (1895).

³⁾ Diese drei Salze sind von Dipl.-Ing. R. Taud† dargestellt und analysiert worden.

sich Essigsäureanhydrid als ein noch besseres Kondensationsmittel als Piperidin.

p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat
(Formel IVa).

Der Farbstoff bildet sich in ganz glatter Reaktion in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin. Er stellt, aus Eisessig krystallisiert, prächtig blauglänzende, rote Platten vom Schmp. 274° dar, welche tannierte Baumwolle fuchsinrot anfärben. Die wäßrige Lösung wird durch überschüssige Säure entfärbt, desgleichen durch ganz konzentrierte Natronlauge, wobei eine gelbe Farbbase entsteht.

0,1300 g gaben 0,0482 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,12	9,21 %.

Mit 1 Mol konzentrierter Überchlorsäure gibt der Farbstoff ein in schwach bräunlichen Nadeln krystallisierendes zweisäuriges Salz vom Schmp. 231°, das in Wasser aufgelöst zum größten Teil hydrolysiert wird.

0,1041 g gaben 0,0614 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_6N_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	14,52	14,58 %.

Das p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinäthyljodid wird analog erhalten, wenn man beispielsweise 5 g Chinaldinjodäthylat, 2,5 g Dimethylaminobenzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin in 50 ccm Alkohol löst und ca. 1 Stunde kocht. Der Farbstoff krystallisiert dann in prächtig blauglänzenden Prismen aus, deren Schmp. bei 249° liegt.

0,1693 g gaben 0,0926 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2J$:		Gefunden:
J	29,53	29,57 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-lepididinmethylperchlorat. Dieser aus Nitrobenzol in prachtvoll grünschillernden Prismen vom Schmp. 233° krystallisierende Farbstoff zeigt sowohl in alkoholischer Lösung wie auf tannierter Baumwolle violette Färbung und verhält sich im übrigen fast genau so wie die vorerwähnten Verbindungen.

0,1186 g gaben 0,0444 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,12	9,25 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat. Die Komponenten kondensieren sich bereits beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen in geringem Grade; vervollständigt wird die Umsetzung leicht durch etwas Piperidin. Man erhält schließlich rote verfilzte, blauschimmernde Nadeln vom Schmp. 245°. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist rot. Ausbeute ca. 60%.

0,1234 g gaben 0,0464 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$:

Cl 8,99

Gefunden:

9,27 %.

0,1020 g gaben 0,0636 g BaSO

Berechnet:

S 8,12

Gefunden:

8,56 %.

p-Dimethylaminobenzyliden- α -methyl- α' -phenylpyridin-methylperchlorat. Das Reaktionsgemisch wird beim Erhitzen im Wasserbade tief gelb und scheidet beim Erkalten derbe, mit etwas Harz vermischte Krystalle aus, die durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Äther und nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbrote Nadeln vom Schmp. 189° übergehen. Ausbeute ca. 25%. Tannierte Baumwolle wird orange angefärbt.

0,064 g gaben 0,024 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$:

Cl 8,56

Gefunden:

9,01 %.

o-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat
(Formel IV b).

Die Umsetzung wird ähnlich wie bei der p-Verbindung durchgeführt, verläuft aber insofern viel weniger glatt, als Harze entstehen, von denen der gebildete Farbstoff nur durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser zu befreien ist. Er wird in etwa 50 Prozent. Ausbeute in Gestalt roter Nadeln vom Schmp. 186° erhalten. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist gelbrot. Die Farbkraft ist wesentlich geringer als bei der p-Verbindung.

0,1083 g gaben 0,041 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$:

Cl 9,12

Gefunden:

9,36 %.

o-Dimethylaminobenzyliden- μ -methylbenzothiazolmethylperchlorat. Bei der Darstellung des Farbstoffs zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie im vorhergehenden Falle. Man erhält auch hier durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser die Substanz schließlich ganz rein in Gestalt roter Blättchen vom Schmp. 184°, die in Lösungen wie auf tannierter Pflanzenfaser gelbroten Farbton aufweisen.

0,1173 g gaben 0,0432 g AgCl.

0,1215 g gaben 0,0758 g BaSO₄.Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$:

Cl 8,99

S 8,12

Gefunden:

9,10 %

8,57 „.

p-Dimethylaminocinnamyliden-chinaldinmethylperchlorat. Erhitzt man äquimolekulare Mengen p-Dimethylaminozimtaldehyd und Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart

von Piperidin, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten so gering, daß die Bildung des roten Cyanins, welches aus Chinaldiniumsalzen mit Alkalien allein entsteht — es ist nach O. Fischer¹⁾ das einfachste Pseudoisocyanin — in den Vordergrund rückt. Man tut daher in diesem Falle besser, Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zu nehmen. Kocht man z. B. 0,3 g des erwähnten Aldehyds mit 0,44 g des Chinaldiniumsalzes in etwa 20 ccm Essigsäureanhydrid, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvoll grünlänzende Krystalle aus, die mit Äther gewaschen gleich ganz rein sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 243°. Die Ausbeute beträgt ca. 35%. Die alkoholischen Lösungen, wie auch die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle sind violettblau.

0,0647 g gaben 0,0232 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$:
Cl 8,56

Gefunden:
8,85 %.

p-Dimethylaminocinnamyliden- μ -methylbenzothiazol-methylperchlorat. Die Darstellung kann mit Piperidin oder besser mit Essigsäureanhydrid erfolgen. Man erhält grünlich schillernde Kryställchen, die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe lösen. Schmp. 244°. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist ebenfalls blauviolett.

0,087 g gaben 0,0302 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N_2SCl$:
Cl 8,42

Gefunden:
8,57 %.

Methylisocyaninperchlorat (Formel IX). Der Farbstoff wurde analog der für das Äthylrot von Miethe und Bock²⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt durch Umsetzung von 2 Mol Chinolin- und 1 Mol Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit 2 Mol Natriumhydroxyd. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man ihn in Gestalt prächtig grünblau schimmernder, in Alkohol mit blaustichigroter Farbe löslicher Nadelchen, die schwer löslich in Pyridin und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser sind und nach den Ergebnissen der Analyse $\frac{1}{2}$ Mol H_2O enthalten. Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt; er zersetzt sich oberhalb 210°. Er kann übrigens, wie die anderen Cyanine, auch so gewonnen werden, daß man das Gemenge der Chinolinium- und Chinaldiniumsalze in gleichen Mengen heißen Pyridins und Alkohols löst und nach Zusatz von 1 Mol Piperidin längere Zeit kocht, wobei er sich nach einiger Zeit ausscheidet. Die Ausbeute läßt jedoch bei diesem Verfahren zu wünschen übrig.

0,1023 g Farbstoff gaben nach dem Erhitzen auf 180° 0,0995 g Subst.
0,1002 g Farbstoff gaben 0,035 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl, \frac{1}{2}H_2O$:
 H_2O 2,21
Cl 8,70

Gefunden:
2,75 %
8,64 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 100, 186.

²⁾ Ber. 37, 2008 (1909).

B. Spektroskopisches.

Die Ermittlung der oben wiedergegebenen Absorptionskurven geschah, soweit das sichtbare Spektrum in Betracht kam, mit dem Zeiss'schen Gitterspektroskop durch okulare Beobachtung, im ultravioletten Gebiet dagegen in der bereits früher¹⁾ von dem einen von uns mitgeteilten Weise unter Benutzung des sehr handlichen kleinen Ultraviolettpektrographen von Gehrcke und Reichenheim und des l. c. abgebildeten, von Zeiss konstruierten sehr praktischen Absorptionsgefäßes. Als Lichtquelle wurde eine Zeiss'sche Mikrobogenlampe mit Kohlenelektroden verwandt, von denen die Kathode mit einem Docht aus 3 Teilen gepulvertem Ferromolybdän, 1 Teil Molybdänoxyd, 1 Teil Holzkohlenpulver und etwas Borax nebst konzentriertem Wasserglas als Bindemittel versehen war. Als Plattenmaterial diente die Agfa-Chromo-Isorapidplatte, als Entwickler Orthol. Die Spektrogramme wurden mit 0,004 norm. Lösungen hergestellt und in der üblichen Weise in die logarithmischen Absorptionskurven umgewertet.

Nachschrift: Die vorliegende Arbeit lag bereits druckfertig vor, als ich durch das Chem. Zentralbl. 1921, I, 28 Kenntnis von der neuesten Publikation von Mills und Evans über Cyaninfarbstoffe²⁾ erhielt. Die beiden Forscher haben auf Grund ganz ähnlicher Überlegungen wie in der vorstehenden Mitteilung o-Aminocinnamylidenchinaldiniumsalze synthetisiert und gezeigt, daß sie sich nach verschiedenen Richtungen hin von den Isocyaninen unterscheiden. Damit ist noch ein neuer indirekter Beweis für die cyclische Struktur dieser Farbstoffe erbracht. W. König.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 224.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 117, 1035.