Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

C. Über Chinolin-Indolfarbstoffe;

von

W. König.

Der von Ellinger¹⁾ entdeckte Aldehyd der Indol- β -Carbon-säure ist gleich seinem α -Methylsubstitutionsprodukt durch die Fähigkeit ausgezeichnet, sich bei Gegenwart von Mineralsäuren mit Indolen oder auch mit sich selbst — in diesem Falle unter Abspaltung von Ameisensäure — zu kondensieren, wobei Farbstoffe der Formel (I) entstehen²⁾, welche denselben Chromophor besitzen wie die sogenannten Pyridinfarbstoffe (II).

Es schien von vornherein möglich, mit Hilfe dieser Aldehyde noch eine Reihe anderer ähnlich konstituierter Verbindungen zu synthetisieren, insbesondere auch solche, welche eine noch längere Kette konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten. Diese Vermutung bestätigte sich in weitem Umfange, denn es wurde gefunden, daß sich jene Aldehyde außerordentlich leicht mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen, des-

¹⁾ Ber. 39, 2515.

²⁾ Dies. Journ. 84, 201.

gleichen mit α - und γ -Picolinium- und α, α' -Lutidiniumsalzen, ja sogar mit 9-Methylacridiniumsalzen kondensieren. Hierbei entstehen gelbe, rote, blaurote bis blaue, basische Farbstoffe. Näher untersucht wurden vorläufig nur die Kondensationsprodukte von Chinaldinjodmethylat resp. -perchlorat und Lepidinjodmethylat einerseits mit dem Aldehyd der α -Methylindol- β -carbonsäure andererseits. Man erhält die neuen Verbindungen in glatter Reaktion durch Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Letzteres wirkt als Kondensationsmittel in der bekannten Weise, wie es Knoevenagel¹⁾ zuerst dargelegt hat: es entstehen offenbar intermediär labile, aber darum um so reaktionsfähigere Alkylidenbispiperidine, welche die Kondensation vermitteln.

Nach der Analyse kommt den Chinaldinderivaten die Formel III, den Lepidinderivaten die Formel IV zu.

Diese beiden Strukturbilder entsprechen der bisher allgemein üblichen Darstellungsweise, bei welcher die feineren Valenzbeziehungen, welche zwischen Chromophor und auxochromen Gruppen vorhanden sind, nicht weiter zum Ausdruck gebracht werden. Berücksichtigt man diese Nebervalenzbeziehungen unter Zugrundelegung der neuerdings von H. Kauffmann²⁾ aufgestellten geistvollen Valenzlinientheorie, so wird man sie etwa gemäß Schema V und VIa bzw. b modifizieren müssen.³⁾

¹⁾ Ber. 31, 738.

²⁾ H. Kauffmann, Die Valenzlehre.

³⁾ Für die Pyridinfarbstoffe sind analoge Strukturformeln in

In beiden Formeln ist ein zentrales Kohlenstoffatom mit stark zersplitterten Valenzfeldern — also ein Carboniumatom im Kauffmannschen Sinne¹⁾ — ohne weiteres erkennbar, welches als Hauptsitz der Farbe anzusehen ist. Formel V läßt deutlich erkennen, daß derselbe Chromophor wie bei den Pyridin-farbstoffen (II) und den oben erwähnten Indylindolidenmethan-farbstoffen (I) vorhanden ist. Formel VI ist dadurch charakterisiert, daß das eine System, welches seinen positivierenden Einfluß auf das Zentralkohlenstoffatom äußert, eine um zwei konjugierte Methingruppen verlängerte chromophore Kette besitzt. Dieser Unterschied prägt sich natürlich auch in der Farbe aus. Die alkoholische Lösung von V, sowie seine Ausfärbung auf tannierter Baumwolle sind gelbbrot, bei VI blaurot.

Die neuen Farbstoffe geben leicht Perjodide. Ihre am meisten charakteristische Eigenschaft offenbart sich jedoch bei der Behandlung mit starken Alkalien. Dabei entstehen nämlich außerordentlich tieffarbige Basen, die gewissermaßen eine Art umgekehrter Halochromie zeigen. So gibt z. B. der Farb-

einer eben erschienenen Arbeit von W. König und G. Becker (dies. Journ. 85, 353) aufgestellt worden.

¹⁾ Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 480.

stoff V eine blaurote Farbbase, welche mit Säuren wieder in den gelbroten ursprünglichen Farbstoff übergeht, während die aus dem Farbstoff VI mit Alkalien entstehende blaue Base mit Säuren den blauroten Lepidinfarbstoff zurückliefert.

Von den beiden Farbbasen wurde vorläufig nur die vom Lepidin derivierende etwas näher untersucht. Sie bildet, in Acetonlösung dargestellt, prachtvolle, stahlblaue Nadeln, die sich aus Chloroform umkrystallisieren lassen, wobei sie in grünschimmernde Krystalle übergehen, welche zwei Moleküle Krystallchloroform enthalten. Beim Erhitzen auf ca. 150° verflüchtigt sich letzteres, und die Base verwandelt sich in braungrüne Krystalle, welche zerrieben ein rotbraunes Pulver darstellen, während das Pulver der chloroformhaltigen Substanz dunkelblau erscheint. Nach den bisher ausgeführten Analysen entspricht ihre Zusammensetzung der empirischen Formel: $C_{21}H_{13}N_2 \cdot 2CHCl_3$. Es dürfte also der Base die Struktur VII zukommen.

Sie würde sonach in gewissem Sinne der aus Fuchsin darstellbaren Homolkaschen Base¹⁾ entsprechen. Gleich dieser hat sie sehr stark basische Eigenschaften; sie kann beispielsweise aus Ammonsalzen Ammoniak in Freiheit setzen. Sie ist ferner in besonderer Weise dadurch ausgezeichnet, daß sie mit den verschiedensten Solventien mehr oder weniger tief gefärbte Lösungen gibt, deren Nuance von gelbrot (beim Wasser) über rotviolett (beim Alkohol) und blauviolett (beim Chloroform) bis blau (beim Pyridin und Nitrobenzol) variiert. In wäßriger Lösung erleidet sie teilweise eine Umwandlung in eine in goldglänzenden, gelben Nadelchen krystallisierende Substanz, welche mit Säuren den ursprünglichen Farbstoff zurückliefert. Vielleicht ist der sich hier abspielende Vorgang analog dem Übergang der Homolkaschen Base in die Fuchsinpseudobase.

¹⁾ Ber. 33, 758; 36, 4022; 38, 581.

Die Eigenschaft, derartige viel tiefer gefärbte Basen zu geben, kommt auch den aus α - und γ -Picoliniumsalzen, sowie aus Lutidinumsalzen dargestellten Verbindungen zu. So gibt z. B. der gelbe α -Picolinfarbstoff eine blutrote, der γ -Picolinfarbstoff eine blaurote Farbbase. Von dem näheren Studium dieser Basen sind interessante Aufschlüsse in farbentheoretischer Beziehung zu erhoffen.

Es ist beabsichtigt, auch homologe Chinoliniumsalze, ferner α - und γ -Methylphenopyrylium- und -thiopyryliumsalze der Kondensation mit Indolaldehyden zu unterwerfen. Auch die Halogenalkylate des μ -Methylbenzothiazols werden heranzuziehen sein. Besonders lohnend dürfte das Studium der aus 9-Methylacridiniumsalzen hervorgehenden Kondensationsprodukte sein, wie daraus zu schließen ist, daß z. B. 9-Methylacridinchlormethylat mit Methylketolaldehyd einen rein blauen Farbstoff von der vermutlichen Konstitution VIII liefert.

Dieser Farbstoff verhält sich gegen Alkali etwas anders als die Chinaldinium- und Lepidiniumverbindungen. Auch erfolgt seine Bildung unter anderen Umständen, denn das alkalische Piperidin versagt als Kondensationsmittel, während Mineralsäuren außerordentlich rasch zum Ziele führen.

Bei der Variierung der Aldehydkomponente wird man vor allen Dingen den Indolaldehyd selbst, ferner auch die Pyrrolaldehyde, sowie die von Friedländer¹⁾ dargestellten Indoxyl-, Oxythionaphten- und Oxindolaldehyde zu berücksichtigen haben. Des weiteren eröffnet sich ein sehr ergiebiges Feld für die Forschung, wenn man die von Zincke²⁾ entdeckten, durch alkalische Spaltung gewisser Pyridinfarbstoffe erhältlichen Aldehyde der allgemeinen Formel IX heranzieht. Diese Aldehyde kondensieren sich nämlich besonders leicht mit all' den oben

¹⁾ Ber. 43, 1971; 44, 3098.

²⁾ Ann. Chem. 338, 127.

erwähnten Cyclammoniumsalzen, wobei eine große Schar neuer, teilweise sehr tief gefärbter Substanzen resultiert. Von be-

sonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß diese neuen Farbstoffe auch außerordentlich leicht aus den Pyridinfarbstoffen selbst erzeugt werden können, wenn man diese bei Gegenwart von Piperidin mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen usw. kondensiert.

Schließlich wird noch versucht werden, einen Teil der erwähnten Farbstoffe gewissermaßen auf umgekehrtem Wege zu synthetisieren, nämlich ausgehend von den Halogenalkylaten der Aldehyde der Chinaldin- resp. Cinchoninsäure einerseits und von Indolen andererseits. Auf diesem Wege dürften voraussichtlich auch die am Stickstoff des Indolrings alkylsubstituierten Farbstoffe zu gewinnen sein, bei denen das Verhalten gegenüber Alkalien besonders studierenswert erscheint.

Die im nachstehenden experimentellen Teil beschriebenen Eigenschaften der neuen Farbstoffe (III und IV) eröffnen auch gewisse Ausblicke auf die immer noch umstrittene Konstitution der sogenannten Cyaninfarbstoffe. Darüber soll in einer folgenden Mitteilung kurz berichtet werden.

Experimentelles.

1a. Farbstoff aus α -Methylindol- β -carbonsäurealdehyd und Chinaldinjodmethylat (Formel III bzw. V).

5,4 g Chinaldinjodmethylat und 3 g Aldehyd wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Piperidin ca. eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das Kondensationsprodukt schied sich sehr bald in Gestalt kleiner, braunroter Krystalle aus. Die Ausbeute betrug ca. 5 g; die in der Mutterlauge vorhandenen Anteile ließen sich nur schwer gewinnen. — Die neue Substanz schmilzt oberhalb 280° und löst sich ziemlich schwer in Alkohol und heißem Wasser mit gelbroter Farbe. Die Lösungen werden durch Mineralsäuren kaum verändert, selbst nicht durch konzentrierte Schwefelsäure. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Natronlauge.

Setzt man zu der Suspension des fein gepulverten Farbstoffs in Aceton oder Chloroform oder auch in Alkohol konzentrierte Natronlauge zu, so erhält man eine purpurfarbene Lösung, aus der sich beim Stehen eine geringe Menge blaugrüner, goldglänzender Nadelchen ausscheiden, die sich auf Zugabe von Wasser beim Stehen allmählich in eine braune Substanz verwandeln. Es handelt sich jedenfalls, da die Nadelchen halogenfrei sind, um die freie Farbbase, die indessen noch nicht näher charakterisiert worden ist. Die Analyse des bei 150° getrockneten Farbstoffjodids ergab folgende Werte:

0,1033 g gaben 6 ccm N bei 14° und 750 mm.

0,2015 g gaben 0,1118 g AgJ.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_2J$:		Gef.:
N	6,6	6,70 %
J	29,8	29,97 „

1b. Farbstoff aus Chinaldinmethylperchlorat.

Das noch nicht beschriebene Chinaldinmethylperchlorat wurde durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Chinaldinjodmethylats bzw. des Einwirkungsproduktes von Dimethylsulfat auf Chinaldin mit Natriumperchlorat erhalten. Es stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast farblose Prismen vom Smp. 154° dar. Die Substanz ist in heißem Wasser mäßig, in kaltem ziemlich schwer löslich.

0,1040 g gaben 0,1958 g CO_2 und 0,0447 g H_2O .

Ber. für $C_{11}H_{11}NClO_4$:		Gef.:
C	51,26	51,35 %
H	4,70	4,77 „

10 g Methylindolaldehyd und 16 g Perchlorat wurden mit 1 ccm Piperidin und 150 ccm Methylalkohol eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Aus der sehr bald blutrot gewordenen Lösung krystallisierten allmählich 19,5 g des Farbstoffperchlorats aus. Die Substanz wurde durch Auskochen mit Methylalkohol gereinigt und stellt mikroskopische, braunrote Nadelchen dar, die oberhalb 300° unter explosiver Zersetzung schmelzen.

0,1437 g gaben 9,0 ccm N bei 15° und 748 mm.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_2ClO_4$:		Gef.:
N	7,04	7,19 %

Aus dem Perchlorat wurde das Chlorid $C_{21}H_{19}N_2Cl$ dargestellt, indem jenes in Aceton suspendiert und mit ca. 20prozent.

Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Die rote Acetonlösung der freien Farbbase wurde in überschüssige, kalte, verdünnte Salzsäure, der Kochsalz zugesetzt war, eingerührt. Es entstand ein dicker, orangeroter Brei des Farbstoffchlorids. Dieses ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Tannierte Baumwolle wird in dieser Lösung orangerot angefärbt. Das Chlorid, welches oberhalb 290° schmilzt, gibt ein Quecksilberchloriddoppelsalz, welches demjenigen des oben erwähnten Indylindolidenmethanfarbstoffs (I) analog ist.¹⁾

2. Farbstoff aus dem Aldehyd der α -Methylindol- β -carbonsäure und Lepidinjodmethylat

(Formel IV bzw. VI).

Die Darstellung und Reinigung ist völlig analog der des Chinaldinderivats. Die Lösung färbt sich in diesem Falle blaurot, und der Farbstoff krystallisiert sehr bald aus. Er nimmt dabei ein Molekül Krystallalkohol auf, das durch Erhitzen auf etwa 150° leicht zu verjagen ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich denen des isomeren Farbstoffes. Aus wäßrig-alkoholischer Lösung wird tannierte Baumwolle blautichigrot angefärbt. Mit Mineralsäuren verändert der Farbstoff seine Nuance ebenfalls nicht. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300° .

I. 0,1220 g des im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Farbstoffs gaben 0,2592 g CO_2 und 0,0512 g H_2O .

II. 0,1087 g gaben 0,2284 g CO_2 und 0,0508 g H_2O .

Ber. für		Gef.:	
$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}, \text{CH}_3\text{OH}:$		I.	II.
C	57,64	57,90	57,31 %
H	5,05	4,76	5,22 „

III. 0,1651 g des bei 150° getrockneten Farbstoffs gaben 9,6 ccm N bei $11,5^{\circ}$ und 756 mm.

IV. 0,2942 g gaben 0,1635 g AgJ.

Ber. für		Gef.:	
$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}:$		III.	IV.
N	6,60	6,85	— %
J	29,80	—	30,04 „

¹⁾ Dies. Journ. 84, 211.

3. Freie Base des Lepidinfarbstoffes.

Sie wurde durch Umsetzung des Farbstoffperchlorats, welches analog dem Chinaldinfarbstoffperchlorat gewonnen worden war, aber nicht näher untersucht wurde, mit Natronlauge in Acetonlösung dargestellt. Es wurden beispielsweise 18 g fein gepulvertes Perchlorat in 100 ccm Aceton suspendiert und dann mit 100 ccm 20prozent. Natronlauge durchgeschüttelt. Es entstand sehr bald eine tiefblauviolette Lösung, die rasch zu einem Brei wunderbar blauschimmernder Nadeln erstarrte. Die Krystalle wurden abgenutscht und färbten sich beim Stehen an der Luft unter Einbuße des Metallglanzes oberflächlich braun. Zur Reinigung wurden sie aus viel Chloroform umkrystallisiert, aus welchem sie sich in Gestalt prächtig grünlänzender Nadeln abschieden. Diese enthalten zwei Moleküle Krystallchloroform, die durch längeres Erhitzen auf 160° verjagt werden können. Auf die großen Unterschiede in der Färbung, welche sich ergeben, wenn man die Base mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, ist schon im allgemeinen Teil hingewiesen worden. Die Base schmilzt bei 240° unter Zersetzung (Gasentwicklung) und hinterläßt eine braune glänzende Schmelze, die noch näher zu untersuchen sein wird.

0,2389 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° 0,1026 g.

0,1950 g Substanz gaben 0,3078 g AgCl.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$, 2 $CHCl_3$: Gef.:

$CHCl_3$	44,5	43,9 %
Cl	39,6	39,0 „

Nachschrift: Herr Dr. A. Kaufmann (Genf), dem vorliegende Arbeit vor der Drucklegung eingesandt wurde, hat — wie er mir brieflich mitteilt — ebenfalls schon vor längerer Zeit Chinaldiniumsalze usw. mit Aldehyden bei Gegenwart von Piperidin kondensiert im Anschluß an demnächst zu veröffentlichende Untersuchungen über die Umsetzung von Nitrosoverbindungen mit jenen Salzen. So hat er z. B. Derivate von Acridin- und Chinaldinaldehyd, sowie Oxy- und Amidobenzaldehyd einerseits und Chinaldinium- und Picoliniumsalzen usw. andererseits erhalten. — Bei der weiteren Bearbeitung des neuen Gebietes werde ich mich daher auf die oben speziell hervorgehobenen Aldehyde beschränken.

W. König.