

**425. A. Miethe und G. Book: Ueber die Constitution der Cyanin-Farbstoffe.**

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 6. Juli 1904.)

Im Anschluss an unsere erste Mittheilung<sup>1)</sup>, in der wir über die Constitution der aus Chinolin- und Chinaldin-Alkyljodiden dargestellten Isocyaninfarbstoffe berichteten, haben wir auch in analoger Weise die wahren, aus Chinolin- und Lepidin-Alkyljodiden erhaltenen Cyanin-farbstoffe untersucht. Es wurde hierfür dasselbe Chinolinäthyljodid verwendet, wie bei den Untersuchungen über die Isocyaninfarbstoffe.

Das Lepidinäthyljodid,  $C_{10}H_9N \cdot C_2H_5J$ , wurde erhalten, indem 20 g Lepidin (Kahlbaum) mit 21.7 g Jodäthyl gemischt und 2 Tage lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt wurden; nach Verlauf dieser Zeit erstarnte der Kolbeninhalt zu einem festen Krystallkrüppchen, der in Alkohol gelöst wurde. Aus der etwas blauviolett gefärbten, alkoholischen Lösung schied sich das Lepidinäthyljodid aus, das nach nochmaligem Umkristallisiren aus sehr wenig heissem Alkohol in schönen, gelben Krystallchen vom Schmp. 142° erhalten wurde. Ausbeute: 19.5 g Lepidinäthyljodid, d. h. 46.8 pCt. der theoretischen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in Aether. Die Analyse der bei 80—90° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0.2224 g Sbst.: 0.3921 g  $CO_2$ , 0.1108 g  $H_2O$ . — 0.2419 g Sbst.: 0.1916 g AgJ.

$C_{10}H_9N \cdot C_2H_5J$ . Ber. C 48.33, H 4.70, J 42.28.  
Gef. » 48.07, » 5.53, » 42.83.

**Einwirkung von 2 Mol. Aetzkali auf ein Gemisch von 2 Mol. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Lepidinäthyljodid.**

Zu einer siedenden Lösung von 5.68 g Chinolinäthyljodid (2 Mol.) und 2.98 g Lepidinäthyljodid (1 Mol.) in Alkohol wurden 20 ccm  $n/1$ -Kalilauge (2 Mol.) hinzutropfen gelassen. Nach kurzem Digeriren der schön tiefblauen Flüssigkeit auf dem Wasserbade wurde dieselbe abgekühlt, wobei sich der Farbstoff in feinen Krystallchen ausschied; die Letzteren wurden abgesangt und dann mit Aether von schnierigen Verunreinigungen befreit. Die Rohmutterlauge des gebildeten Farbstoffs war sonderbarerweise nicht mehr blau, sondern roth gefärbt; es scheint dies darauf hinzudeuten, dass das Lepidinäthyljodid vielleicht ganz geringe Mengen einer Verunreinigung enthält, die diese Rothfärbung verursacht, um so mehr, als eine alkoholische Lösung von dem Lepidinäthyljodid allein beim Behandeln mit Kalilauge ebenfalls roth gefärbt wird.

Der blaue Farbstoff, das Diäthylcyanin, bildet schöne, dunkelgrüne, verfizte Nadelchen, die in Alkohol schwer-löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

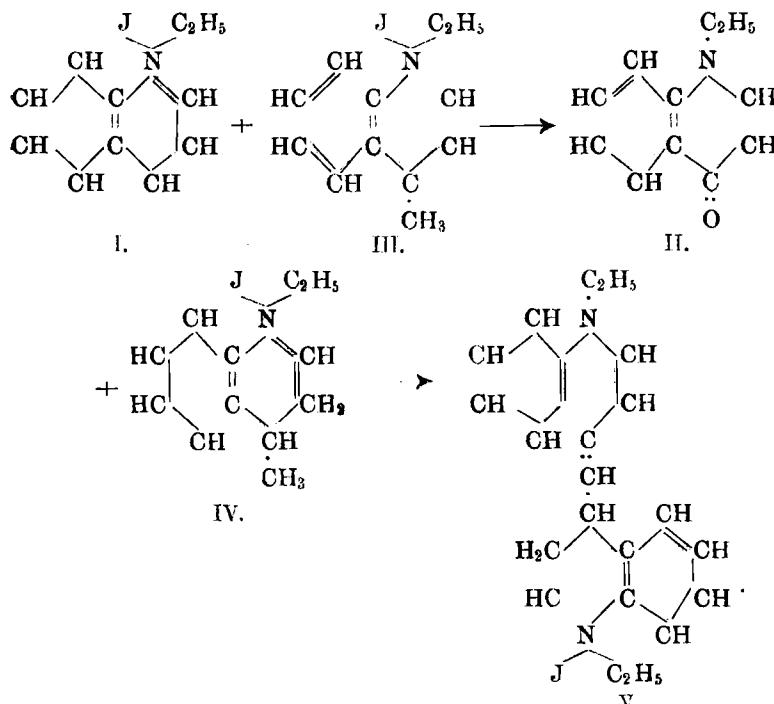
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2008 [1904].

Die Ausbeute betrug 2.49 g Farbstoff, d. h. 28.75 pCt. der angewendeten Jodide. Die Analyse der im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0.2031 g Sbst.: 0.4543 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O. — 0.2299 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.1275 g H<sub>2</sub>O. — 0.2098 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 764 mm). — 0.1839 g Sbst.: 0.0964 g AgJ.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 60.66, H 5.49, N 6.15, J 27.69.  
Gef. » 61.00, 60.85, » 5.91, 6.18, » 6.08, » 28.33.

Das Diäthylcyanin besitzt nach unserer Analyse die Rohformel C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J, während Hoogewerff und van Dorp früher<sup>1)</sup> die Formel C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>J für wahrscheinlicher erklärt hatten; wir schreiben dem Körper daher auch die Constitution V. zu, die sich analog ergibt, wie bei dem Aethylroth. Das Chinolinäthyljodid (I) wird in ein Chinolon (II) verwandelt; der bei dieser Reaction frei werdende Wasserstoff hydrirt das Lepidinäthyljodid (III) zu einem Dihydrokörper (IV), der nun mit dem Chinolon (II) unter Wasseraustritt den Farbstoff von der Constitution V. liefert.



Das Diäthylcyanin (V.) zeigt bezüglich seines Baues völlige Analogie mit der in unserer ersten Mittheilung entwickelten Formel des

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 2, 322.

Aethylroths: der eine der beiden Chinolinkerne besitzt Chinonstructur, während der zweite theilweise hydrirt ist; beide Chinolinkerne sind durch eine doppelte Bindung mit einander verknüpft; die Existenz der Letzteren ist ebenfalls durch die Eigenschaften des unten erwähnten Dijoddiäthylcyanins<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht. Genau wie bei dem Aethylroth, ist auch im Diäthylcyanin das Jodatom durch die Einwirkung der entsprechenden Silbersalze ersetzbar gegen andere Säurereste; die so entstehenden Farbstoffe, z. B. das Nitrat der Diäthylcyaninbase, welches in prachtvollen, grünen Nadelchen krystallisiert, zeichnen sich ebenfalls durch sehr grosse Wasserlöslichkeit aus. Die photochemische Sensibilisirungskurve dieses Nitrates deckt fast den ganzen sichtbaren Abschnitt des Spectrums von 700—500; das Sensibilisirungsvermögen ist dabei ein hohes, und speciell die Wirkung im Roth weiterreichend als bei den Isocyaninen; doch neigen die durch Baden gewonnenen Platten zur Schleierbildung. Die Empfindlichkeit wird nicht so stark gedrückt wie beim Amyleyanin.

Es wurde auch versucht, das Lepidinäthyljodid mit dem Chinaldinäthyljodid zu condensiren; hierbei entstand zwar ein blauer Farbstoff, der aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Reines Lepidinäthyljodid liefert in alkoholischer Lösung mit Alkali einen rothen Farbstoff, der aber ebenfalls nicht isolirt werden konnte. Schon Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> hatten als unwahrscheinlich erklärt, dass das reine Lepidinäthyljodid überhaupt einen Farbstoff liefern könnte; diese Ansicht deckt sich auch vollkommen mit unserer Constitutionsformel; denn ein  $\gamma$ -Chinolon kann aus dem Lepidinäthyljodid, das jetzt auch die Stelle des Chinolinäthyljodids vertritt, nicht entstehen, da ja die  $\gamma$ -Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist. Die Bildung des rothen Farbstoffs ist daher nur entweder durch irgend eine Verunreinigung des Lepidinäthyljodids oder durch irgend ein bei der Reaction entstehendes Nebenproduct zu erklären. Jedenfalls kann reines Lepidinäthyljodid einen dem Diäthylcyanin analog gebauten Farbstoff nicht liefern.

#### Dijoddiäthyleyanin.

Zu einer heissen Lösung von 2.6 g Diäthyleyanin (1 Mol.) in Alkohol wurde eine alkoholische Lösung von 1.5 g Jod (2 Atome) hinzugesetzt. Beim Abkühlen schieden sich schön schillernde, olivgrüne Krystallchen aus, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 3.7 g Dijoddiäthyleyanin, d. h. 91.6 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Gemisch von gleichen Theilen Aceton und Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton.

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 362.

0.2061 g Sbst.: 0.2911 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.2117 g Sbst.: 0.2114 g AgJ.

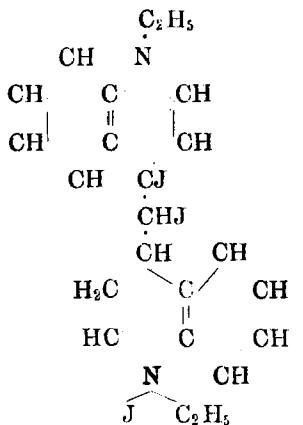
C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J<sub>3</sub>. Ber. C 39.04, H 3.54, J 53.47.  
Gef. » 38.52, » 4.08, » 53.99.

Nach der Analyse ist also die Substanz entstanden dadurch, dass 2 Atome Jod an 1 Mol. Diäthylcyanin angelagert worden sind, und es entstand nun auch hier die Frage, ob die Substanz ein Perjodid oder ein wahres Jodadditionsproduct ist. Das Dijoddiäthylcyanin zeigt jedoch dieselben Unterschiede vom Chinolinperjodid, wie dies in unserer ersten Mittheilung beim Dijodäthylroth erörtert worden ist; denn

1. enthält die Lösung des Dijoddiäthylcyanins in Aceton kein freies Jod, wie dies beim Chinolinperjodid der Fall ist, und

2. scheidet verdünnte Salzsäure aus der Lösung des Dijoddiäthylcyanins in Aceton kein Jod ab, wie dies im Gegensatz dazu beim Chinolinperjodid geschieht; verdünnte Salzsäure bewirkt auch beim Dijoddiäthylcyanin nur eine Entfärbung der Lösung, genau wie bei dem Diäthylcyanin selbst.

Die unter 1. und 2. angeführten Eigenschaften sprechen auch in diesem Fall dafür, dass im Dijoddiäthylcyanin die beiden Jodatome nicht an das fünfwertige Stickstoffatom, sondern an 2 Kohlenstoffatome angelagert worden sind, dass also im Diäthylcyanin selbst die beiden Chinolinkerne durch eine doppelte Bindung mit einander verknüpft sind. Das Dijoddiäthylcyanin ist daher kein Perjodid, sondern ihm kommt folgende Constitution zu:



Photochemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.