

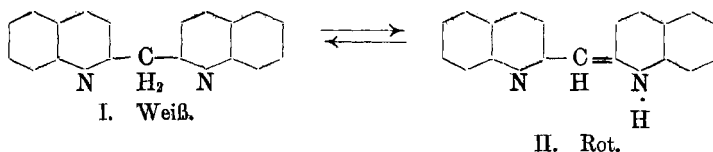
97. Günter Scheibe: Über im Pyridinkern verknüpfte Di- und Tri-chinolyl-methane, II. Mitteilung: *symm.* Di-chinolyl-2-methan und die Synthese des Pseudo-isocyanins und des Chinolinrots.

[Aus dem Inst. f. Physiologie u. Biochemie d. Düsseldorfer Akademie f. Medizin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1921.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde die Verknüpfung von 2-Chlor-substituiertem Chinolin einerseits mit 2-Methyl-substituiertem Chinolin andererseits zu *symm.* Trichinolyl-2-methan beschrieben. Als Chlorwasserstoff abspaltendes Mittel wirkte teils das Chinaldin selbst, teils der entstehende Körper. Es traten 2 Mol. 2-Chlor-chinolin mit 1 Mol. Chinaldin unter Abspaltung von 2 HCl und Bildung zweier C-C-Bindungen zusammen. Daß bei Anwendung eines Überschusses von Chinaldin nur 1 Mol. HCl abgespalten werden würde, war zu erwarten, und tatsächlich entstand unter diesen Bedingungen neben geringen Mengen Trichinolyl-2-methan ein anderer Körper stärker basischen Charakters mit sehr ähnlicher empirischer Zusammensetzung. Er bildet zwei Reihen Salze, solche, die zwei Säure-Moleküle auf zwei Stickstoffatome enthalten, und solche mit 1 Mol. Säure auf zwei Atome Stickstoff.

Hierdurch ist die Molekulargröße bekannt, ferner durch die Entstehung der Ort der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und wir können ihm die Formel eines *symm.* Dichinolyl-2-methans zuerkennen. Formel I. kommt sicher dem als Hauptprodukt immer erhältlichen weißen Körper zu, doch beobachtet man meist schon bei der Darstellung einen in feuerroten Nadeln krystallisierenden Körper, der dieselbe Zusammensetzung hat, durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit ihm identisch zu sein scheint und zudem leicht in den weißen Körper verwandelt werden kann. Nimmt man hinzu, daß auch eine Verwändlung von Weiß in Rot möglich ist, so darf man dem roten Körper wohl die desmotrope Formel II. geben:

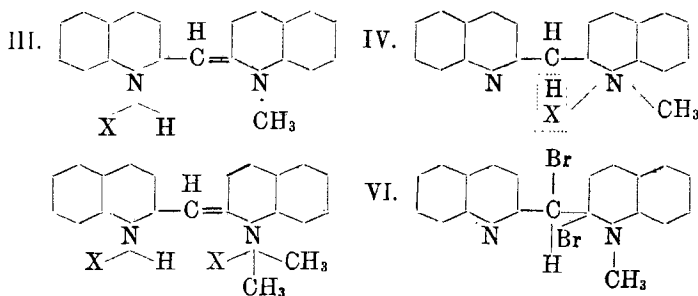


Die Formeln I. und II. bringen auch die Farbverhältnisse in der üblichen Weise zur Anschauung. Ferner werden die zwei Reihen Salze verständlich: 1. farbige mit einem Mol. Säure, die sich von II.

¹⁾ B. 58, 2064 [1920].

ableiten, und 2. farblose mit 2 Mol. Säure, die sich von I. ableiten. Die ausschlaggebende Rolle spielt hierbei das bewegliche H-Atom, indem es den benzoiden Pyridinring in eine gewissermaßen *ortho*-chinoide Form verwandeln kann. Dies zeigt sich deutlich bei Ausschaltung des beweglichen H-Atoms.

Erhitzt man 1 Mol. Dichinolyl-2-methan mit 1 Mol. Dimethylsulfat, so färbt sich die Masse intensiv rot mit grünlichem Oberflächenglanz, und durch Alkali entsteht einerseits das Alkalisalz der Monomethylschwefelsäure und andererseits eine in Äther lösliche Base, die ein Methyl mehr enthält als das Ausgangsmaterial. Ihr dürfte die Formel III.¹⁾ zukommen, denn sie ist kräftig gelbrot gefärbt, d. h. gleicht äußerlich der roten Form (II.), aber läßt sich nicht wie diese durch Alkali in die weiße überführen. Es ist also das bewegliche H-Atom am Stickstoff durch das unbewegliche Methyl ersetzt.



Der Mechanismus dieser Anlagerung wäre nun in zweierlei Weise denkbar: Entweder es lagert sich an die symmetrische weiße Form (I.) ein Mol. Alkylat an und das Alkali spaltet dann aus Methan-Wasserstoff und Säureradikal 1 Mol. Säure ab, vielleicht unter intermediärer Bildung der Pseudobase (IV.) Die immer sofort auftretende starke Farbigkeit des Anlagerungsproduktes spricht für eine andere Auffassung, nach der schon während der Anlagerung der Chromophor vorgebildet wird durch Wandern des Säureradikals und H-Atoms. Kali löst dann einfach ein Mol. Säure vom tertiär-cyclischen Stickstoff, wie in III. angedeutet ist.

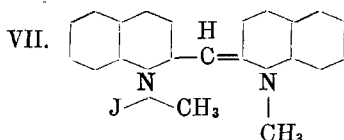
Diese letztere Auffassung wird bestätigt durch ein Produkt, das sich durch Erhitzen des Dichinolyl-2-methans mit Alkohol und überschüssigem Jodmethyl erhalten läßt und zwei Jodmethyl enthält. Es ist dunkler gefärbt, als es das einfache *symm.* Dijodmethylat aller Wahrscheinlichkeit nach sein müßte. Ferner spaltet es mit Alkali ein Mol. HJ und ein Mol. CH₃J ab und gibt die Base III. Ein *symm.*

¹⁾ Diese Verbindung kann man nach A. Kaufmann (B. 45, 1407 [1912]) mit *N*-Methyl-2-chinolylen-chinaldin bezeichnen.

Dijodmethylat dürfte nur HJ abspalten, und der entstehende Körper müßte, wie wir gleich sehen werden, noch ein Jod-Atom enthalten und gegen Alkali resistent sein. Auch die Abspaltbarkeit des Jod-methyls wird so am besten verständlich nach der Analogie bei den Cyaninen. Formel V. stellt diese Verhältnisse dar.

Formel III. wird noch dadurch gestützt, daß durch Anlagerung von zwei Atomen Brom die Doppelbindung gelöst und ein farbloses Produkt erhalten werden kann (VI.). Bei der Titration mit Brom ist allerdings der Punkt der Farblosigkeit nicht ganz scharf zu erkennen, da in geringem Maße Methan-Wasserstoff und ein Atom Brom als Bromwasserstoff wieder austreten und so wieder einen gefärbten Körper bilden. Dieser läßt sich durch Zersetzung des Brom-Additionsproduktes mit Sodalösung isolieren und enthält wahrscheinlich nur noch ein Bromatom am Zentralkohlenstoffatom, statt des Wasserstoffs bei Base III., der er auch sonst mit Ausnahme seiner Zersetzlichkeit ähnelt.

Base III. + 1 Mol. Säure besitzt bereits vollständig den Farbstoffcharakter des Pseudo-isocyanins, dessen Formel VII. von O. Fischer und G. Scheibe¹⁾ aufgestellt wurde. Unterscheidend ist nur noch, daß der neue Körper seinen Farbstoffcharakter gegen Alkali nicht bewahrt, wie das die Cyanine allgemein tun. Ersetzt man aber das Mol. Säure durch ein Mol. Jodalkyl, so erhält man einen Farbstoff, der in allen Eigenschaften mit dem Pseudo-isocyanin



übereinstimmt. Es ist somit der erste Mal gelungen, ein Cyanin in durchsichtigen Reaktionen vollständig aufzubauen, auf einem Wege, der auch zu den Isocyaninen und Cyaninen führen wird. Die Identität der optischen Eigenschaften des synthetischen und des auf gewöhnlichem Wege²⁾ erhaltenen Produkts geht aus den unten mitgeteilten Extinktionskoeffizienten-Differenzen für verschiedene Wellenlängen hervor.

Für endgültig halte ich die Formel VII. noch nicht. Sie gibt keinen Ausdruck für die feste Bindung des Halogens, die so charakteristisch für die Cyanine ist. Ferner müßten nach der Formel II., III. und VII. ähnliche Absorptionsspektren aufweisen. II. und IV. zeigen tatsächlich an denselben Stellen 2 Absorptionsstreifen. Da-

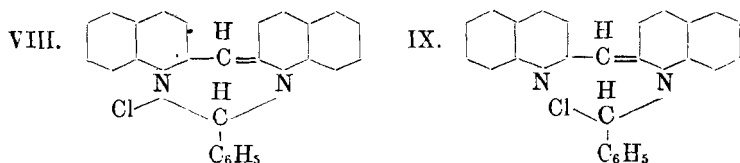
¹⁾ J. pr. [2] 100, 86 [1920], s. a. G. Scheibe, Dissertat., Erlangen 1918.

²⁾ J. pr. [2] 100, 86 [1920].

gegen hat III. nur Endabsorption. Es liegt nahe, diese Verschiedenheit auf die Möglichkeit von Oszillationen bei II. und VII. zurückzuführen. Darüber sollen weitere Untersuchungen, die im Gange sind, Aufschluß geben. Aus diesem Grunde möchte ich auch noch von einer rationellen Bezeichnung dieser Farbstoffe und des desmotropen Dichinolyl-2-methans, etwa ähnlich dem Vorschlage A. Kaufmanns¹⁾ für die Cyanine und Isocyanine, absehen.

Bei der Umschau nach Körpern, die mit dem Dichinolyl-methan zusammenhängen könnten, begegnet man dem Chinolinrot, dessen Isomeres, das Isochinolinrot, von A. W. Hofmann²⁾ und später von Vongerichten³⁾ und Mitarbeitern untersucht wurde. A. W. Hofmann isolierte sogar durch Reduktion eine dem Dichinolyl-2-methan isomere Base aus dem Farbstoff, die wahrscheinlich entgegen den Einwänden Vongerichtens⁴⁾ als Chinolyl-2-isochinolyl-1-methan anzusprechen ist. Eine Gelbfärbung ist nach dem, was wir beim Dichinolyl-2-methan gesehen haben, sogar zu erwarten, und der relativ hohe Schmelzpunkt (231° gegenüber 103° beim Dichinolyl-2-methan) könnte durch den bedeutend höheren Schmelzpunkt des Isochinolins (Differenz Chinolin—Isochinolin 46.6°) erklärt werden. Eine Synthese auf dem angedeuteten Wege wird Klarheit bringen.

Überträgt man die Formel, die Vongerichten für das Isochinolinrot aufgestellt hat, und die alle Eigenschaften gut erklärt, auf das Chinolinrot, so liegt wieder das Dichinolyl-2-methan zugrunde:



und man kann erwarten, daß aus diesem Körper und Benzalchlorid (eine C-C-Bindung ist schon vorhanden, daher braucht man ein Chlor weniger als in der gewöhnlichen Darstellung, wo Benzotrichlorid verwendet wird) unter Abspaltung von 1 HCl der Farbstoff entstehe.

Tatsächlich entsteht auf diesem Wege der Farbstoff in relativ guter Ausbeute, und die Vongerichtensche Formel gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit. Beweisend wird allerdings erst das wegen Materialmangel noch nicht gefaßte Zwischenprodukt IX. sein.

¹⁾ B. 45, 1407 [1912].

²⁾ B. 20, 4 [1887].

³⁾ B. 43, 128 [1910], 45, 3446 [1912].

⁴⁾ B. 45, 3447 [1912].

Spektro-photometrischer Vergleich der auf synthetischem und auf gewöhnlichem Wege dargestellten Farbstoffe.

Stellt man zwei gleich tiefe Absorptionsgefäße, die mit den gleichen Farbstofflösungen in gleicher Konzentration gefüllt sind, vor einem Spektroskop mit Okularspalt auf, und vergleicht die Helligkeit der beiden Gefäße in verschiedenen Spektralregionen durch monochromatisches Anvisieren nach der Methode von F. Weigert¹⁾, so findet man bei allen Wellenlängen Gleichheit. Vergleicht man auf diese Weise Farbstoffe, die auf verschiedenen Wegen erhalten sind, so läßt sich die Identität nachweisen. Verschiedenheiten der Helligkeit müssen durch Veränderung der Lichtstärken ausgeglichen werden. Sind diese Veränderungen gemessen, so erhält man die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten e nach der Formel:

$$A = e_2 - e_1 = \log \text{nat} \frac{J_2}{J_1}.$$

J_2 , J_1 sind die Lichtstärken, die nach einem bekannten Verfahren (Polarisation) meßbar verändert werden können. A überschritt nun sowohl beim Vergleich des synthetischen und gewöhnlichen Chinolinrots, als auch bei dem der beiden Pseudo-isocyanine in keiner Spektralregion 0.01, blieb also innerhalb der Versuchsfehler. Über die benutzte Apparatur wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Versuche.

(Mitbearbeitet von Ernst Roßner.)

Darstellung von Dichinolyl-2-methan: Man erhitzt 1 Mol. 2-Chlor-chinolin mit $1\frac{1}{2}$ –2 Mol. Chinaldin, am besten im zugeschmolzenen Rohr, 1 Stde. auf 180 – 210° . Es tritt braunrote Farbe auf, die langsam zunimmt. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt des Rohres meist krystallinisch. Man löst mit alkoholischer Kalilauge heraus und treibt durch Wasserdampf unverändertes Ausgangsmaterial ab. Das zurückbleibende rote Harz enthält neben Dichinolyl-2-methan noch wechselnde Mengen Trichinolyl-2-methan, die sich durch ihre im Überschuß von Säure beständige rote Farbe und das charakteristische verwaschene Spektralband verraten. Die Trennung kann auf zwei Wegen erfolgen, von denen der erste bei geringen Mengen verunreinigenden Trichinolyl-2-methan, der zweite bei größeren Mengen empfehlenswerter ist.

1. Das Harz wird heiß in etwa der 20–30-fachen Menge Alkohol gelöst und alkoholische Pikrinsäurelösung heiß im Überschuß zugegeben. Es fällt sofort das Dipikrat des Dichinolyl-2 methans in

¹⁾ B. 49, 1521 [1916].

gelben Kryställchen, die noch vor dem völligen Erkalten von der rot gefärbten Mutterlauge abgesaugt werden. Durch Lösen des Pikrates in heißem Wasser, Alkalischemachen und Ausschütteln mit Äther wird die Base gewonnen. Zur Reinigung kann das Verfahren wiederholt werden.

2. Man löst das bei der Dampfdestillation gewonnene Harz in Benzol und schüttelt mit kleinen Portionen *n.*-Salzsäure aus, bis die Benzollösung kaum mehr etwas enthält. Die Extrakte werden nun mit Alkali übersättigt, wodurch die Base erst ölig, nach kurzer Zeit krystallinisch werdend, ausfällt. Diejenigen Fraktionen, die hellgelb rötlich erscheinen und durch überschüssige Säure fast farblos gelöst werden, werden vereinigt und ausgeäthert.

Die getrocknete ätherische Lösung des ersten oder zweiten Verfahrens ergibt beim Eindunsten derbe Prismen, die nur schwach gelbrötlich gefärbt sind. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther lassen sie sich reinigen. Sie fangen bei 93° an sich zu röten, zu sintern und schmelzen bei 102—103°.

0.1238 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.0808 g Sbst.: 7.3 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₉H₁₄N₂. Ber. C 84.41, H 5.22, N 10.37.

Gef. » 84.2, » 5.34, » 10.62.

Die Substanz löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln und ist unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind, in der Kälte hergestellt, farblos. Beim Erwärmen werden sie intensiv gelbrod und zeigen zwei Absorptionsstreifen im Grün. Versetzt man die alkoholische Lösung mit wenig Säure, so wird die Farbe weinrot und ähnelt den Lösungen des Pseudo-isocyanins. Weiterer Zusatz von Säure führt schließlich völlige Entfärbung herbei. Durch Alkali wird der ursprüngliche Körper zurückerhalten.

Die ätherischen Mutterlaugen der Darstellung sind gelbrod gefärbt und zeigen auch dieselben Absorptionsstreifen, wie die erwärmte Lösung der weißen Base. Beim weiteren Eindunsten erhält man in wechselnden Mengen einen in feuerroten langen Nadeln krystallisierenden Körper, dessen Farbe sich bei 95° etwas aufhellt und der bei 103° schmilzt. Die Mischprobe mit dem weißen Körper ergibt Schmp. 102—103°. Beim Stehen der alkoholischen Lösung blaßt die Farbe etwas ab; versetzt man sie mit Alkali, so fallen Öltröpfchen, bald zu seideglänzenden Nadeln erstarrend, die mit der weißen Verbindung identisch sind. Mit Säuren gibt die rote Verbindung genau dieselben Erscheinungen wie die weiße. Die Umwandlung der weißen Verbindung in die rote gelingt teilweise durch Erwärmen der Lösungen und Schmelzen der festen Substanz. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus, dessen Bedingungen noch untersucht werden.

Pikrate.

Dipikrat des Dichinoly-2-methans: Dasselbe ist nebst seiner Darstellung bereits bei der Darstellung der Base erwähnt worden. Die gelben, in Alkohol und Aceton sehr schwer löslichen Krystalle schmelzen bei 210° unter Zersetzung. Die Lösungen zeigen keinerlei Farbstoffcharakter.

0.1041 g Sbst.: 13.7 ccm N (17° , 764 mm).

$C_{31}H_{20}N_8O_{14}$. Ber. N 15.39. Gef. N 15.57.

Monopikrat: Genau molekulare Mengen Pikrinsäure und Dichinoly-2-methan werden in heißem Methylalkohol gelöst und gemischt. Aus der weinroten Lösung fällt ein sehr schwer lösliches Pikrat in verfilzten roten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Bei 70° und im Vakuum-Exsiccator hält die Substanz 1 Mol. Krystallalkohol zurück. Bei stärkerem Erhitzen sintert sie zusammen und zersetzt sich vollständig bei 239° .

0.0949 g Sbst.: 10.95 ccm N (20° , 750 mm).

$C_{25}H_{17}N_5O_7 + CH_3OH$. Ber. N 13.18. Gef. N 13.27.

Ein ganz analoges Monopikrat ist noch zum *symm.* Trichinoly-2-methan nachzutragen. Es wird auf analoge Weise wie oben gewonnen, bildet äußerst schwer lösliche, fast schwarz-violette Nadelchen und zersetzt sich bei 239° .

0.1000 g Sbst.: 11.65 ccm N (20° , 759 mm).

$C_{34}H_{22}N_6O_7$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.55.

Jodmethylat: Die Base wird in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt: Orangerote Prismen, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Beim Zerreiben geben sie ein ocker-gelbes Pulver. Zersetzungspunkt ca. 205° .

0.1515 g Sbst.: 0.1290 g AgJ.

$C_{21}H_{20}N_2J_2$. Ber. J 45.81. Gef. J 46.03.

Beim Erhitzen mit Alkalien-entweicht durch den Geruch erkennbar Jodmethyl.

N-Methyl-2-chinolylen-chinaldin.

Das obige Jodmethylat wird mit Wasser gelöst bzw. aufgeschwemmt, mit Alkali versetzt und ausgeäthert. Die gelbrote ätherische Lösung läßt nach dem Einengen rote, länglich sechseckige Tafeln mit metallischem Reflex fallen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können.

Bequemer und mit besserer Ausbeute als über das Jodmethylat läßt sich die Methylierung mit Dimethylsulfat durchführen. Genau molekulare Mengen Dimethylsulfat und Dichinoly-2-methan werden mit wenig Alkohol im Wasserbad bis zur Vertreibung des Lösungsmittels und dann noch 1 Stde. erhitzt. Es wird mit wenig Alkohol herausgelöst und tropfenweise mit Alkali versetzt. Die Base fällt krystallinisch aus und ist nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren rein. Aus 0.54 g Dichinoly-2-methan erhält man bis zu 0.52 g.

Der Schmelzpunkt liegt bei 156°. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Alkohol löslich und zeigt kontinuierliche Endabsorption vom Grün an.

0.0432g Sbst.: 0.1330 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.0917 g Sbst.: 7.35 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₀H₁₆N₂. Ber. C 84.5, H 5.7, N 9.86.

Gef. » 84.00, » 6.19, » 9.97.

Ein Pikrat kann auf dem gewöhnlichen Wege erhalten werden, doch entsteht auch mit überschüssiger Pikrinsäure nur das Monopikrat. Es läßt sich aus Alkohol, dem etwas Pikrinsäure zugesetzt ist, umkrystallisieren und bildet dunkelrote, metallglänzende Blättchen vom Zers.-Pkt. 184°.

0.0937 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₆H₁₉N₅O₇. Ber. N 13.71. Gef. N 13.89.

Titration der Doppelbindung im *N*-Methyl-2-chinolylen-chinaldin mit Brom: Die Base wird in Eisessig gelöst, wobei die intensive Farbe des Pseudo-isocyanins mit den beiden Absorptionsstreifen auftritt. Es wird unter Kühlen mit Eiswasser titriert, bis die beiden Streifen verschwunden sind und einer diffusen schwachen Bande Platz gemacht haben. Äußerlich gibt sich der Punkt durch Umschlagen der intensiven weinroten in eine schwache bläuliche Farbe zu erkennen.

I. 0.3182 g Sbst. verbrauchten 0.1803 g Br. — II. 0.1495 g Sbst. verbrauchten 0.0877 g Br.

Ber., C₂₀H₁₆H₂ + 2 Br = 100 + 56.3.

Gef. I. 56.7, II. 58.7.

Die Zahlen stimmen befriedigend mit der Annahme einer additionsfähigen Doppelbindung überein.

Daß nicht vollständige Farblosigkeit erzielt wird, rührt von der Wiederabspaltung eines Mol. Bromwasserstoff her, die durch Versetzen der Eisessiglösung mit Natriumcarbonat unter Eiskühlung vervollständigt werden kann. Es fällt ein rotes, körniges Pulver, das mit Wasser gewaschen wird. Es ist sehr zersetzlich und lichtempfindlich. Mit Säuren gibt die alkoholische Lösung einen blauen Farbstoff, der im Überschuß wieder entfärbt wird. Er ist ebenfalls sehr unbeständig, wie auch ein Pikrat des roten Körpers, das in kleiner Menge krystallinisch erhalten wurde.

0.1183 g Sbst.: 0.0668 g AgBr.

C₂₀H₁₅N₂Br. Ber. Br 22.0. Gef. Br 24.0.

Der blaue Farbstoff zeigt einen verwaschenen Streifen bei ca. 560 μ . Fährt man bei der Bromtitration mit Bromzusatz fort, so fällt schließlich ein gelber Körper, der vielleicht ein Perbromid darstellt.

0.1005 g Sbst.: 0.1304 g AgBr.

C₂₀H₁₆N₂Br₄. Ber. Br 53.0. Gef. Br 55.2.

Die 4 Br könnten sich allerdings auch an die 2 Doppelbindungen der Base III. anlagern.

Synthese des Pseudo-isocyanins.

N-Methyl-2-chinolylen-chinaldin wird mit Überschuß von Dimethylsulfat 1—2 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Die infolge der Anlagerung von 2 Mol. Dimethylsulfat fast farblose Masse wird durch Lösen in Alkohol in das einfach-methylschwefelsaure Salz des Farbstoffs verwandelt. Dieses ist in Alkohol und auch in Wasser leicht löslich. Es kann daher durch Zusatz von Wasser von etwa unveränderter Base gereinigt werden. Versetzt man die Lösung mit Jodkalium und etwas Kalilauge, so läßt sich nach einigem Erwärmen durch weiteren Zusatz von Jodkalium das Jodid des Farbstoffs ausfällen. Dieses läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und erweist sich in Aussehen, Krystallform, Farbe der Lösung und Löslichkeit als identisch mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Pseudo-isocyanin. Ausbeute 80—85% der Theorie.

Auf ähnliche Weise läßt sich mittels Pikrinsäure und Natronlauge das Pikrat des Pseudo-isocyanins erhalten. Es bildet rote Prismen mit grünlichem Oberflächenglanz.

0.0943 g Sbst.: 10.65 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{27}H_{21}N_3O_7$. Ber. N 13.28. Gef. N 13.30.

In der Widerstandsfähigkeit gegen Alkali und in der Entfärbbarkeit durch Mineralsäuren gleichen sich das synthetische und das auf gewöhnlichem Weg¹⁾ erhaltene Produkt vollständig.

Synthese des Chinolinrots.

Dichinoly-2-methan wird mit einem Überschuß von Benzalchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad erhitzt. Die tief dunkelrote Flüssigkeit wird mit der gleichen Menge Pyridin in ein Rohr eingeschmolzen und im Paraffinbad solange auf 150—160° erhitzt, bis die Farbe dunkelviolet wird. Dann wird mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Alkali abgetrieben, die heiße Farbstofflösung von zurückbleibendem roten Harz abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Der Farbstoff krystallisiert direkt in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute schwankt zwischen 20 und 40% der Theorie.

0.0460 g Sbst. : 0.0175 g AgCl.

$C_{26}H_{19}N_2Cl$. Ber. Cl 8.98. Gef. Cl 9.41.

¹⁾ J. pr. [2] 100, 86 [1920].

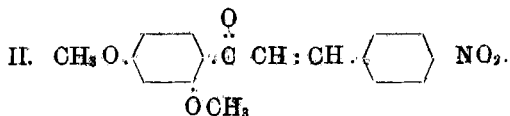
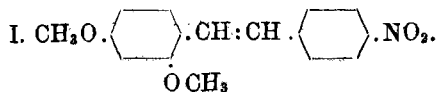
In der prächtig gelbroten Fluorescenz, in Farbe, Löslichkeit und Krystallform stimmte der synthetische Farbstoff mit einem aus Chinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid mittels Chlorzinks hergestellten Produkt überein. Der synthetische Farbstoff war bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Salzsäure rein, während der nach Hofmann dargestellte erst zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden mußte.

98. Hugo Kauffmann: Kombinierte Auxochrome.

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Der vor 4 Jahren erbrachte Nachweis¹⁾, daß das Radikal Styryl $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$ mit auxochromen Eigenschaften ausgestattet ist, legt die Frage nahe, wie in dieses Radikal eingeführte Substituenten dessen Auxochrom-Ähnlichkeit beeinflussen. Gemeinsam mit Hrn. Dr.-Ing. Theodor Nagel habe ich diese Frage in Angriff genommen. In der Voraussicht, besonders bedeutungsvolle Resultate zu erhalten, wählten wir als Substituenten zunächst selbst wieder Auxochrome und führten, um den Anschluß an die früheren Untersuchungen zu wahren, Methoxyle ein. Unsere Erwartungen wurden erfüllt. Die Untersuchung wurde wieder mit Mitteln der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

1) Als Chromogen diente für die Untersuchung das Nitrobenzol, in welches wir in *para*-Stellung zur Nitrogruppe die auf ihren auxochromen Charakter zu prüfenden substituierten Styryle verbrachten. Wir befaßten uns also mit den Methoxylderivaten des *p*-Nitro-stilbens und fanden nun, daß unter diesen das 2',4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben (I) eine hervorstechende Rolle spielt.



Die Substanz ist intensiv ziegelrot, also ganz bedeutend tiefer farbig als das 4-Nitro-stilben, das nur gelb ist. Der Eintritt der beiden Methoxyle in die *ortho*- und *para*-Stellung des Styryls hat also eine ganz beträchtliche Steigerung des auxochromen Charakters dieses Radikals

¹⁾ B. 50, 515 [1917].