

II. Äthoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Ein-waage g	Verbrauch ccm o.1-n. Thiosulfat	Gef. %	Ber. % C ₂ H ₅ O
Äthan-tetracarbonsäure-ester	0.0402	30.42	56.80	56.62
	0.0402	30.17	56.34	
Äthylurethan	0.0346	23.34	50.64	
	0.0413	27.89	50.69	
	0.0417	28.00	50.40	50.57
	0.02965	19.97	50.56	
	0.0291	19.62	50.61	
<i>m</i> -Nitro-benzoësäure-äthylester	0.0502	15.28	22.85	
	0.0504	15.35	22.86	23.09
Phenyl-äthylurethan	0.0334	12.11	27.22	
	0.0430	15.49	27.04	27.28
	0.0374	13.43	26.96	
Phenacetin	0.0375	12.53	25.08 ^{a)}	
	0.0347	11.56	25.01 ^{a)}	
	0.0432	14.40	25.02	25.15
	0.0532	17.73	25.02	
	0.0397	13.30	25.15	

433. W. König und W. Regner:

Über rein aliphatische Strepto-Pentamethin-Farbstoffe.

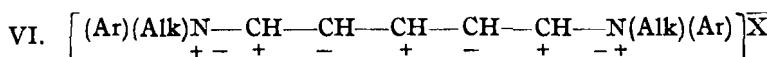
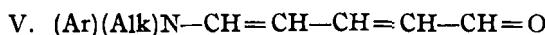
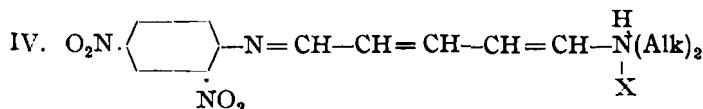
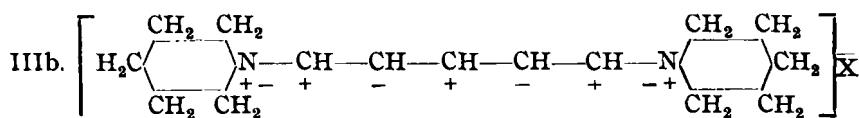
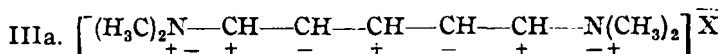
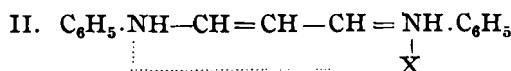
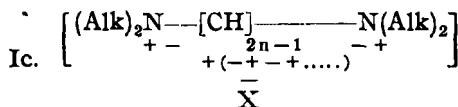
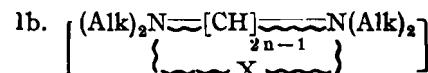
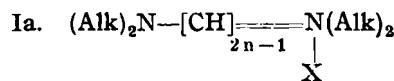
[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1930.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns¹⁾ in einer größeren Abhandlung über die Natur und Systematik der organischen Farbstoffe darauf hingewiesen, daß den rein aliphatischen Farbstoffen, die also weder irgendwelchen Benzolkern, noch einen diesem verwandten Heteroring enthalten, besondere Beachtung geschenkt werden müsse, weil für sie eine chinoide Konstitution nicht in Betracht komme. In erster Linie gelte dies von Verbindungen der Formel Ia, die bei hinreichend großem n, d. h. genügend langer Polymethin-Kette, den Charakter wirklicher Farbstoffe aufweisen müßten. Im übrigen seien derartige Substanzen, wie überhaupt alle Farbsalze, nicht asymmetrisch (gemäß der erwähnten Strukturformel), sondern in modernerer Weise zu formulieren: nämlich mit abwechselnden positiven und negativen Ladungen, zu deren Versinnbildlichung der Zickzackstrich der Baeyerschen „Carbonium-Valenz“ gemäß Ib herangezogen wurde. Diese Formulierung sollte also nur ein besonderer Ausdruck für das Formelbild Ic sein, in welchem Ketten „semipolarer Bindungen“ durch eine rein „heteropolare Bindung“ zu „Dipolkreisen“ geschlossen erscheinen. Weil hiernach das sog. „Mesochrom“ dieser Farbstoffe (die Polymethin-Gruppe) in grundsätzlich gleicher Weise wie die endständigen „Perichrome“ (das sind in vorliegendem Falle die abgewandelten auxochromen Aminogruppen) an der

^{a)} Bei diesen Bestimmungen wurden je 0.02 g Kaliumsulfat zugesetzt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926].

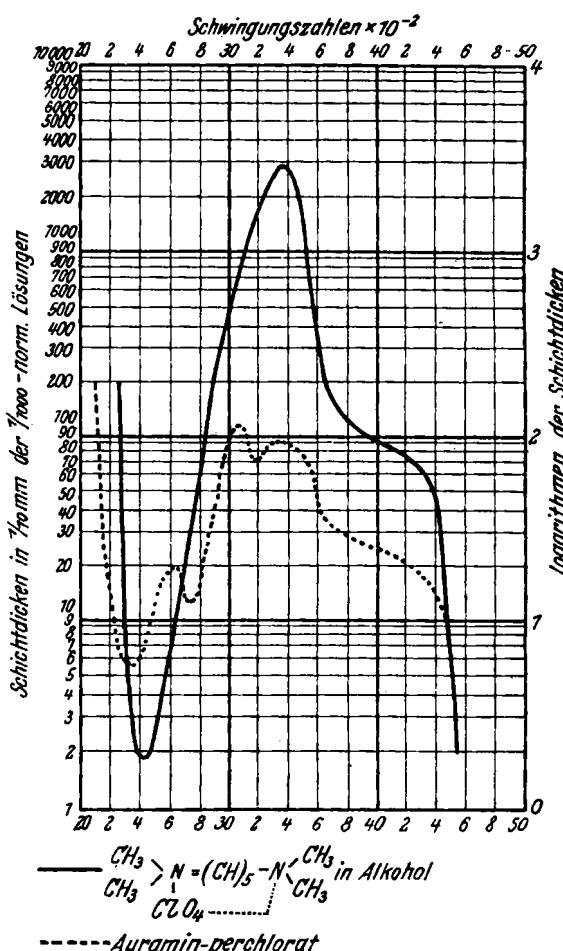
Erzeugung des betreffenden farbigen Kations beteiligt ist, wurde für Verbindungen des Typus I die für die Nomenklatur günstiger erscheinende Bezeichnung: Diamino-polymethiniumsalze in Vorschlag gebracht, die auch im folgenden gebraucht werden wird.



Der exakte Beweis, daß sich in der Reihe I wirkliche Farbstoffe, d. h. Substanzen befinden, die nicht nur „farbig“, sondern auch so „farbstark“ und „faser-affin“ sind, daß sie zum praktischen Färben gebraucht werden können, stand bisher noch aus. Daß bei $n = 1$, d. h. bei Amidinsalzen, Farbe nicht auftritt, war von vornherein klar; auch bei $n = 2$, also bei den Strepto-Tri-methin-Farbstoffen, konnte man zwar eine starke Verschiebung des Absorptionsbandes nach den längeren Wellen, aber noch keine ausreichende Gelbfärbung erwarten, da die — zwei Benzolkerne enthaltenden — Claisenschen Dianilide (II) nur grüngelbe Salze von mäßiger Farbkraft darstellen. Dagegen war im Falle $n = 3$, d. h. bei den Penta-methiniumsalzen, eine genügend ausgeprägte Farbstoff-Natur zu vermuten, denn ein Hinweis hierauf lag bereits vor: Zincke²⁾ hatte nämlich schon zu Anfang seiner klassischen Arbeiten über die Aufspaltung des Pyridins zusammen mit Würker die rein aliphatischen Salze IIIa und IIIb aus *N*-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid und Dimethylamin bzw. Piperidin zu

²⁾ A. 341, 368 [1905].

gewinnen versucht. Dies war aber nicht in vollem Maße gelungen. Man erhielt zwar aus den genannten Ingredienzien unter vorübergehender Bildung der gut krystallisierten Verbindungen IV bräunliche Lösungen; aus ihnen ließen sich aber die gewünschten Substanzen nur in Gestalt sehr schwer löslicher, hellgelber Quecksilberchlorid-Doppelsalze abscheiden. Zincke gibt ausdrücklich an, daß die diesen zugrunde liegenden einfachen Salze so zerstetztlich seien, daß man sie als solche nicht isolieren könne. Selbst jene Trichloromercuroate waren nicht unzersetzt umkrystallisierbar und sind wohl deshalb auch nicht zu Färbeversuchen verwendet worden. Da übrigens ihre gelbe Farbe auch bis zu einem gewissen Grade durch das Quecksilberchlorid bedingt sein konnte — z. B. geben die bekannten Zinckeschen Aldehyde (V) mit diesem Halogenid tieffarbige Additionsprodukte im Verhältnis von 1 Mol.: 1 Mol.³⁾ —, so war bislang noch nicht geklärt, ob die Verbindungen I ($n = 3$) wirkliche Farbstoffe darstellen. Den Beweis hierfür zu erbringen, ist uns nun durch die Synthese der sehr gut krystallisierenden und darum rein zu erhaltenen Perchlorate IIIa und IIIb ($X = \text{ClO}_4^-$) gelückt. Nach der Bromcyan-Pyridin-Methode bilden sie sich allerdings nur in untergeordneter Menge neben mancherlei anderen Produkten, so daß sie auf diesem Wege nur schwierig rein zu erhalten sind. Auch durch Einwirkung von Dimethylamin bzw. Piperidinauf verschiedene Di-N-arylamino-pentamethiniumsalze, insbesondere solche mit Chlorphenyl- bzw. Naphthyl-Resten, kann man sie bekommen. Aber diese beiden Verfahren sind demjenigen weitaus unterlegen, das auf der Umsetzung von Zinckeschen Aldehyden (z. B. V, $\text{Alk} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 , $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit den beiden aliphatischen sekundären Basen bei Gegenwart von einem Äquivalent Überchlorsäure beruht. Hierbei dürfte sich zunächst der gemischte Farbstoff VI bilden,



³⁾ Noch unveröffentlichte Beobachtung des einen von uns (König).

dessen Aryl-alkyl-amin-Rest alsbald durch den der wesentlich stärkeren aliphatischen Base verdrängt wird.

Die beiden Perchlorate stellen in festem Zustande schön gelbe, prächtigen blauen Oberflächenglanz aufweisende Krystalle dar, die im Gegensatz zu der Zinckeschen Annahme sich als relativ beständig erwiesen haben. Sie lösen sich mit grüngelber Farbe leicht in Wasser und Alkohol und färben aus jenem tannierte Baumwolle in ähnlichen Tönen und ähnlicher Farbstärke an wie die Auramine, speziell das — bekanntlich vom Monoäthyl-p-toluidin derivierende — Auramin G. Die Lichtabsorptions-Kurven der beiden aliphatischen Farbstoffe sind nahezu identisch. Nur zeigt das Piperidin-Derivat einen geringen bathochromen Effekt.

In der Figur auf S. 2825 ist die Kurve des Dimethylamin-Derivates zusammen mit der von reinem Auraminperchlorat (Auramin O)⁴⁾ wiedergegeben. Man sieht, daß das aliphatische Gebilde eine einzige Haupt-Absorptionsbande mit dem Maximum bei 2420 rezipr. Å.-E. = 412 $\mu\mu$ aufweist, die wesentlich persistenter, dafür aber auch schmäler ist als der entsprechende Banden-Komplex des Auramins. Bei rd. 300 $\mu\mu$ ist der Farbstoff außergewöhnlich durchlässig.

Ein colorimetrischer Vergleich der alkohol. Lösungen des Dimethylamin-Farbstoffs und des Auramins G des Handels ergab ein ungefähres Stärke-Verhältnis von rd. 85:100. In bezug auf die Licht-Echtheit ihrer Färbungen auf tannierter Baumwolle sind die beiden aliphatischen Farbstoffe den Auraminen mindestens ebenbürtig, in bezug auf Säure- und Alkali-Echtheit überlegen.

Hervorzuheben ist noch das starke Luminescenz-Vermögen, das die neuen Farbsalze unter der Hanauer Analysen-Quarzlampe aufweisen. Das Dimethylamin-Derivat leuchtet intensiv maigrün, das Piperidin-Derivat mehr orangegelb. In alkohol. Lösung tritt keine Fluorescenz auf; die Leuchterscheinung ist an den festen Zustand gebunden und findet sich in so ausgeprägter Form nur bei den Perchloraten⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

1.5-Bis-dimethylamino-pentamethiniumperchlorat
 (= Perchlorat des Bis-dimethylamino-1.5-pentadien-(1.3)-ols-(5))
 (III, X = ClO₄).

2 g [Methyl-phenyl-amino]-1.5-pentadien-1-al — das ist der Aldehyd aus dem Monomethyl-anilin-Pentamethinfarbstoff⁶⁾ — werden mit 3 ccm absol. Alkohol und 4 g einer 33-proz. alkohol. Lösung von Dimethylamin, sowie mit 3 ccm einer 10-proz. alkohol. Lösung von Perchlorsäure etwa 1 Stde. bei 50–60° digeriert. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von absol. Äther ein gelber Niederschlag aus, in dessen Mutterlauge sich Monomethyl-anilin durch die typischen Reaktionen (Nitrosamin- und Penta-

⁴⁾ vergl. hierzu Grandmougin, B. 47, 2130 [1914], wo die Absorptions-Kurve von Auraminacetat in etwas anderer Darstellungsweise abgebildet ist. Beim Perchlorat liegen die Maxima bei 434, 373 und 315 $\mu\mu$.

⁵⁾ Auch Auraminperchlorat leuchtet intensiv gelbgrün. — Über die hervorragende Luminescenz fester Aryl-pyridiniumperchlorate, die der eine von uns zusammen mit Ismailski vor vielen Jahren beobachtet hat, vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 52, 303 [1920]; C. 1928, III 1358.

⁶⁾ A. 388, 127 [1905].

methinfarbstoff-Bildung) nachweisen lässt. Man krystallisiert jenen Niederschlag aus absolutem Methylalkohol 2-mal um und erhält dann große, dünne, langgestreckte, citronengelbe Blättchen von prächtig blauem Oberflächen schimmer, deren Schmp. bei 165° liegt. Im ultravioletten Licht leuchten sie intensiv fluorescein-artig. Die Ausbeute betrug 2.4 g = etwa 95%.

Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Methanol und Äthanol. In dem letztgenannten Lösungsmittel liegt das Maximum seiner Licht-Absorption bei $412 \mu\mu$. Tannierte Baumwolle wird von ihm in wäßriger Flotte (0.8% Farbstoff vom Fasergewicht) im Farbton 23.7 nach der neuen Ostwald-Skala, d. h. grünstichig gelb, angefärbt.

3.922 mg Sbst.: 6.142 mg CO_2 , 2.386 mg H_2O^7 . — 0.2245 g Sbst.: 0.1243 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 42.79, H 6.73, Cl 14.05. Gef. C 42.71, H 6.81, Cl 13.79.

Der gleiche Farbstoff wird erhalten, wenn man die äquivalente Menge eines anderen Zinckeschen Aldehyds, z. B. das *N*-[Äthyl-phenyl-amino]-pentadienal oder das *N*-Tetrahydrochinolino-pentadien⁸⁾ verwendet. Auch unmittelbar, d. h. mit Hilfe von Bromcyan-Pyridin, ist der Farbstoff, wenn schon in schlechter Ausbeute, darstellbar.

Man bringt z. B. zu diesem Zweck 1 g Piperidin in 5 ccm Alkohol unter Eiskühlung mit 5 ccm doppelnormaler ätherischer Bromcyan-Lösung zusammen und fügt alsbald 6 ccm 33-proz. Dimethylamin-Lösung hinzu. Der ursprüngliche rote Farbton der Mischung geht dabei rasch in grüngelb über. Man lässt den Äther langsam verdunsten und gibt 5 ccm Alkohol und 1.5 ccm 10-proz. alkohol. Überschlorsäure-Lösung zum Rückstand, worauf noch ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt wird. Beim langsamen Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich verschmierte Krystalle aus, die durch Auflösen in wenig Methylalkohol, Ausfällen mit Äther und Umkrystallisieren aus Methanol in die charakteristischen gelben Krystalle des oben beschriebenen Perchlorates vom Schmp. 165° übergehen.

**1.5-Bis-*N*-piperidino-pentamethiniumperchlorat
(= Perchlorat des Bis-*N*-piperidino-1,5-pentadien-(1,3)-ols-(5),
(IIIb, X = ClO_4).**

Der Farbstoff wird in analoger Weise wie der vorbeschriebene, nur unter Verwendung von Piperidin, gewonnen. Auf Zusatz von Äther zum Gemisch der alkohol. Lösungen von [Methyl-phenyl-amino]-pentadienal, Überchlorsäure und der erwähnten sekundären Base fällt die neue Substanz erst schmierig aus, sie wird aber schon bei längerem Reiben fest. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter vorsichtigem Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung liefert orangegelbe, blauschimmernde Krystallchen vom Schmp. 111° , die unter der Analysen-Quarzlampe bei Ausschluß von sichtbarem Licht in hellstem Goldgelb erstrahlen.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt hier nur 43%. Das Maximum der Licht-Absorption in Äthanol liegt bei $414 \mu\mu$. Auf tannierter Baumwolle wird der Farbton 23.8 erzeugt.

3.540 mg Sbst.: 6.976 mg CO_2 , 2.290 mg H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 54.13, H 7.52. Gef. C 53.74, H 7.24.

⁷⁾ Für die Ausführung der Mikro-analysen sind wir Hrn. Dr.-Ing. M. Boetius, Dresden zu Dank verpflichtet.

⁸⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 218616 (Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 284).