

31. *N*-Trifluoracetyl-*L*-prolin-anilid: Aus 0.4 g *symm.*-*N*-TFA-*L*-Prolin-anhydrid und 0.25 ccm *Anilin*. Aus Äthanol + Wasser. Ausb. 0.25 g (88 % d. Th.), Schmp. 161–162°, $[\alpha]_D^{25}$: -50° ($c = 0.33$, in absol. Tetrahydrofuran). Die gleiche Verbindung erhielt man auch über das mit Thionylchlorid gewonnene Säurechlorid des *N*-TFA-*L*-Prolins.

$C_{13}H_{13}O_2N_2F_3$ (286.2) Ber. C 54.54 H 4.64 N 9.78 Gef. C 54.46 H 4.74 N 9.76

32. *N*-Trifluoracetyl-*L*-prolyl-glycin-äthylester

a) Aus *symm.* *N*-TFA-*L*-Prolin-anhydrid: Zu 0.74 g des Anhydrids wurden 0.52 g frisch dest. *Glycin-äthylester* unter Kühlung gegeben. Nach 1–2 Stdn. war die Masse fest geworden. Aus heißem Wasser umkrist. 0.26 g (47 % d. Th.), feine farblose Nadeln, Schmp. 112–114°, löslich in Benzol, Tetrahydrofuran und Äthanol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: -63.2° ($c = 0.87$, in absol. Tetrahydrofuran).

$C_{11}H_{15}O_4N_2F_3$ (296.2) Ber. C 44.59 H 5.10 N 9.46 Gef. C 44.42 H 5.26 N 9.51

b) Nach der Säurechloridmethode: *L*-Prolin wurde zunächst mit Trifluoressigsäure-anhydrid in das Gemisch aus *unsymm.* und *symm.* Anhydrid verwandelt. Daraus wurde mit Thionylchlorid in Benzol das *N*-TFA-*L*-Prolyl-chlorid gewonnen, eingengt, wobei Trifluoressigsäurechlorid (gasförmig!) verschwindet, und mit *Glycin-äthylester* umgesetzt. Schmp. 111 bis 113°, $[\alpha]_D^{25}$: -68.2° ($c = 0.46$, in absol. Tetrahydrofuran).

33. *L*-Prolyl-glycin: 0.25 g *N*-TFA-*L*-Prolyl-glycin-äthylester wurden in 1.6 ccm Äthanol gelöst und mit 24 ccm 0.1 *n* NaOH 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Neutralisation mit wäßr. Trifluoressigsäure wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, in wenig Wasser gelöst und mit Äthanol das Peptid in Form feiner Nadeln krist. gefällt. Ausb. 0.028 g (19.5 % d. Th.), Schmp. 233–235°, $[\alpha]_D^{25}$: -22.5° ($c = 0.13$, in Wasser).

$C_7H_{12}O_3N_2 \cdot H_2O$ (190.2) Ber. N 14.74 Gef. N 14.76

Es dürfte empfehlenswert sein, die Verseifung und Hydrolyse mit Barytwasser vorzunehmen und die Barium-Ionen mit verd. Schwefelsäure zu entfernen. Die Ausbeute dürfte sich so erhöhen.

MARTIN STRELL und KURT ROST¹⁾

Polymethinfarbstoffe, VI²⁾

ÜBER AZA-CYANOMETHINE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Es wird eine Reihe von neuen Polymethinfarbstoffen beschrieben, die dem „Aniono“-Typ angehören. Sie stehen den Cyanomethinen nahe, weisen jedoch Azabrücken in der Kette auf.

Bei der Darstellung von Malodinitril aus Cyanacetamid mittels $POCl_3$ wurde beobachtet, daß in geringer Menge ein Nebenprodukt auftritt, das mit Pyridin in Gegenwart von Alkali einen tiefblauen Farbstoff mit einem Abs.-Max. bei 632 m μ

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. K. ROST, T. H. München 1957.

²⁾ V. Mitteil.: M. STRELL und A. KALOJANOFF, Chem. Ber. 87, 1025 [1954].

bildet. Beim Ansäuern der Farblösung verschwinden Farbe und Spektrum, nach Zugabe von Alkali kehren diese zurück. Dieses Verhalten zeigten auch die schon früher beschriebenen Cyanomethine³⁾. Es war anzunehmen, daß die Bildung des neuen Farbstoffes auf einem ähnlichen Reaktionsmechanismus beruht. Demnach muß das erwähnte Nebenprodukt einerseits die Spaltung des Pyridinringes einleiten und sekundär mit dem intermediär entstehenden Glutacondialdehyd in Reaktion treten.

Die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen wir durch Umsetzung bekannter Derivate des Glutacondialdehyds mit der neuen Verbindung, wobei eine Reihe neuer Farbstoffe erhalten wurden, über die im folgenden berichtet wird.

Voraussetzung für die Konstitutionsaufklärung dieser Farbstoffe war, zunächst die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Verbindung festzulegen, die bei der Darstellung von Malodinitril aus Cyanacetamid unter den genannten Bedingungen auftritt.

EINWIRKUNG VON PHOSPHORHALOGENIDEN AUF CYANACETAMID

Bei direkter Einwirkung von POCl_3 bzw. POBr_3 , PCl_5 , PBr_5 auf Cyanacetamid entsteht eine dunkelbraune Masse. Deren Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform liefert neben wenig Malodinitril eine kristalline farblose Substanz in allerdings geringer Ausbeute, die die oben erwähnte Farbreaktion gibt.

Um festzustellen, ob die Entstehung dieser Verbindung nur auf Cyanacetamid beschränkt ist, wurde eine Reihe ähnlich gebauter CN-Verbindungen und Säureamide, und zwar Cyanessigsäureester, Malodinitril, Malonsäurediamid, Methylmalonsäurediamid, Bernsteinsäuredinitril, Bernsteinsäurediamid, Mono- und Dibromcyanacetamid, Monochloracetamid, Methyl- und Dimethylcyanacetamid, Cyanessigsäurehydrazid, mit PCl_5 bzw. POCl_3 behandelt. Positiv im Sinne einer Farbstoffbildung reagierte außer Cyanacetamid nur Malonsäurediamid.

Außer den obigen Phosphorhalogeniden ließen wir noch weitere ähnlich wirkende Reagenzien auf Cyanacetamid einwirken, z. B. Thionylchlorid, Acetanhydrid/ SnCl_2 , Chlorsulfonsäure. Da die neue Verbindung dabei nicht entstand, wurde zu ihrer präparativen Darstellung im folgenden Cyanacetamid mit POCl_3 bzw. PCl_5 umgesetzt.

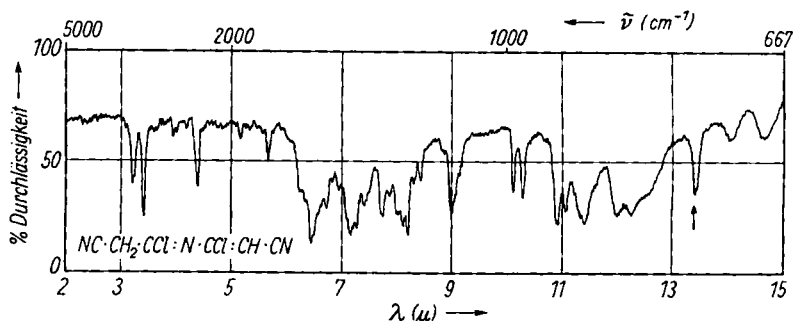
Die neue Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$ (Mol.-Gew. ber. 187,6, gef. 180) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 96° . Sie entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung.

Das Infrarot-Spektrum^{*)} (Abbild. 1) weist eine größere Anzahl von Banden auf. Die Bande bei $3,41\ \mu$ dürfte aliphatischen C—H-Valenzschwingungen zuzuordnen sein, die Bande bei $4,40\ \mu$ spricht eindeutig für eine unkonjugierte $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe. In dem Gebiet zwischen 6 und $7\ \mu$ ist eine definierte Zuordnung nicht möglich, da sich die Banden überlagern. Bei $13,5\ \mu$ kann die C—Cl-Schwingung erkannt werden. Dem Spektrum nach kann außerdem eine C=N-Bindung vorhanden sein.

³⁾ M. STRELL, W. B. BRAUNBRUCK, W. F. FÜHLER und O. HUBER, Liebigs Ann. Chem. 587, 177 [1954].

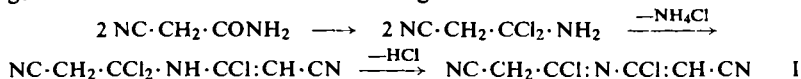
^{*)} Den Herren Dr. HERRMANN und Dr. COENEN, Farbenfabriken Bayer A.G., Krefeld-Uerdingen, danken wir für die Ausführung und Diskussion dieser und weiterer IR-Spektren. Herrn Dr. COENEN sind wir ferner für wertvolle Hinweise und interessante Diskussionen dankbar.

Aus der Analogie zur Bildungsweise der Cyanomethinfarbstoffe sowie aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß die neue Verbindung eine CH_2CN -Gruppe enthält.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 1.5-Dicyan-2.4-dichlor-3-aza-pentadien-(1.3) (I)

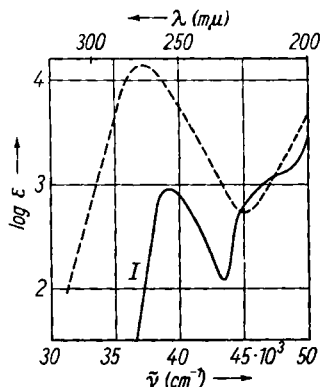
Folgender Reaktionsmechanismus wird angenommen:



Unter der Einwirkung des PCl_5 bzw. POCl_3 wird im Cyanacetamid zunächst der Sauerstoff durch 2 Cl-Atome ersetzt. Sekundär reagieren dann 2 Moleküle des Amidchlorids miteinander unter Abspaltung von HCl und NH_4Cl zur Azaverbindung (I). Es handelt sich hierbei demnach um ein 1.5-Dicyan-2.4-dichlor-3-aza-pentadien-(1.3). Die Analysenwerte stimmen mit dieser Formel gut überein.

In Abbild. 2 ist das UV-Spektrum des Azapentadiens mit einem bereits früher dargestellten Dimeren des Malodinitrils ähnlicher Konstitution⁴⁾ verglichen. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Anwesenheit einer Azabrücke im Azapentadien (I) bewirkt eine Blauverschiebung der Hauptbande, verglichen mit dem dimeren Malodinitril.

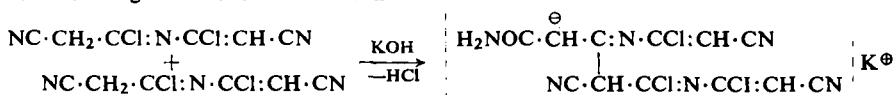
Wie erwähnt, reagiert I mit Glutacondialdehyd-Derivaten und Alkali unter Bildung von blauen Farbstoffen. Dabei ist darauf zu achten, daß zuerst die Glutacondialdehyd-Komponente und das Azapentadien zusammen gelöst werden und erst sekundär das Alkali hinzugefügt wird. Behandelt man dagegen I zuerst mit Alkali, so unterbleibt im weiteren die Farbstoffbildung. Offenbar verschwindet bei dieser Behandlung die reaktionsfähige CH_2CN -Gruppe. Die experimentellen Werte stimmen am besten, wenn man annimmt, daß sich 2 Moleküle I unter HCl -Abspaltung aneinander lagern und gleichzeitig



Abbild. 2
UV-Spektren (in Wasser)
 $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$
(I) ———;
 $(\text{NC})_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$ ----

⁴⁾ P. STEINAU, Dissertat., T. H. München 1954.

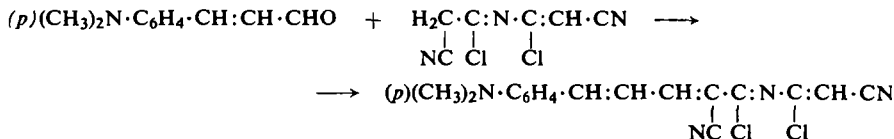
eine Verseifung der reaktionsfähigen CH_2CN -Gruppe erfolgt. Die Verbindung dürfte demnach folgende Konstitution haben:



Leider ist es trotz Variierung der Reaktionsbedingungen noch nicht gelungen, I in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Weit aus in der Hauptmenge entsteht bei der Umsetzung von Cyanacetamid ein amorphes gelbbraunes Produkt, das nicht fähig ist, Farbstoffe zu bilden. Laut Analyse enthält es neben N, Cl und O auch noch P. Über die Konstitution kann noch nichts gesagt werden, da es sich ja auch um ein Gemisch handeln kann.

FARBSTOFFE

Das Azapentadien I besitzt eine CH_2 -Gruppe, die durch benachbartes CN aktiviert ist. Es setzt sich mit Glutacondialdehyd-Derivaten, aber auch mit Monoaldehyden zu Farbstoffen um. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd ein schön kristallisierter Farbstoff:

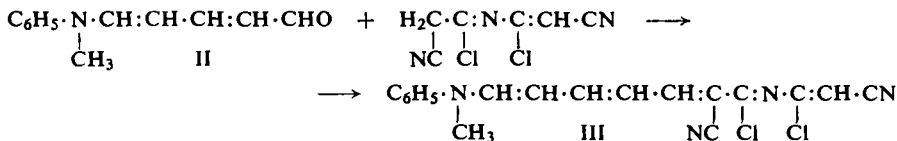


Die Analyse ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Werte. Der Farbstoff ist in neutraler Lösung orangerot, bei Zugabe von Mineralsäure wird die Lösung farblos (Ausschaltung der auxochromen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe).

Die Kupplung von I mit diazotierter Sulfanilsäure führte nicht zu Farbstoffen.

Vinylloge Pyrrolaldehyde⁵⁾ ergeben mit I ebenfalls, bisher nicht näher untersuchte, Farbstoffe. Die hierbei erhaltenen orange bis rot gefärbten Lösungen besitzen breite verwaschene Banden im kurzwelligen Gebiet.

Zu interessanteren Farbstoffen führte die Umsetzung von I mit Derivaten des Glutacondialdehyds, z. B. mit dem sog. „Zincke-Aldehyd“⁶⁾ (II), der durch Aufspaltung von Pyridin mit BrCN /Methylanilin und partieller Abspaltung von 1 Mol. Methylanilin erhalten wird. Setzt man II mit I (ohne Zugabe von Alkali) um, so entsteht nach folgender Reaktion ein schön kristallisierter roter Farbstoff (III), der eine Vorstufe der zu beschreibenden blauen Farbstoffe bildet.



Diese Vorstufe entspricht dem Zwischenprodukt bei der Darstellung der Cyanomethine³⁾.

⁵⁾ M. STRELL und F. KREIS, Chem. Ber. 87, 1011 [1954].

⁶⁾ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. 338, 109 [1904].

Auch kettensubstituierte Glutacondialdehyd wurden mit umgesetzt. Dazu mußten zuerst die entsprechenden Pyridinderivate aufgespalten werden. Zur Verwendung gelangten zunächst γ -Picolin, γ -Benzyl-pyridin und α, α' -Lutidin. Die durch Aufspaltung mit BrCN und Methylanilin nach W. KÖNIG^{6a)} erhaltenen Hydrobromide der entsprechenden Methylanilide wurden unter Zugabe von 1 Mol. Alkali (kein Überschuß!) mit 1 Mol. I umgesetzt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen die allgemeine Konstitution IV *).

Ausgangsmaterial	Farbstoff: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{ccc} \text{R}' & \text{R}'' & \text{R}''' \\ & & \\ \text{C} & \text{CH} & \text{C} & \text{CH} & \text{C} \end{array}} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{NC} \quad \text{Cl} \qquad \text{Cl} \qquad \text{IV} \end{array}$
γ -Picolin γ -Benzyl-pyridin α, α' -Lutidin	$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{R}''' = \text{H}$ $\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}''' = \text{H}$ $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}, \text{R}''' = \text{CH}_3$

Sie sind in neutralen Lösungsmitteln rot mit geringer Rosafluoreszenz und besitzen eine breite verwaschene Bande im Bereich von 500–550 m μ . Ein Einfluß der Substituenten auf das Spektrum war qualitativ noch nicht festzustellen. Fügt man zur alkoholischen Lösung verdünnte Mineralsäure, so ändert sich die Farbe zunächst nicht, erst mit konz. Säure schlägt sie nach Gelb um. Macht man die Lösung sodann alkalisch, so kehrt die Rotfärbung zurück.

In den Farbstoffen III und IV hat nur eine Formylgruppe mit I reagiert, die andere endständige Formylgruppe ist durch einen Methylanilinrest maskiert. Man kann nun auch diese mit I in Reaktion bringen, indem man ein Zwischenprodukt des Typs III mit einem weiteren Mol. I unter Zugabe von Alkali umsetzt. Hierbei schlägt die Farbe schnell nach Blau um und eine neue verhältnismäßig scharfe Absorptionsbande (Max. 632 m μ) tritt auf.

Für die präparative Darstellung des ersten Vertreters dieser Reihe gingen wir vom „Zincke-Aldehyd“ (II) aus und setzten diesen mit 2 Moll. I um unter Zugabe eines Überschusses von Alkali. Hierbei traten zuerst 2 Banden bei 500 und 530 m μ auf, die allmählich wieder verschwanden und der immer stärker in Erscheinung tretenden Bande bei 632 m μ Platz machten. Nach kurzer Zeit fiel der Farbstoff aus und konnte nach Umkristallisieren in feinen Nadeln erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab neben der Anwesenheit von C, H, N, Cl auch Sauerstoff und Kalium. Beim Ansäuern der alkoholischen Lösung verschwindet die Farbe, bei erneuter Zugabe von Alkali tritt wieder Blaufärbung ein. Aus der Elementaranalyse ergibt sich, daß offenbar unter dem Einfluß des Alkalis 2 Cl-Atome durch OH ersetzt wurden sowie 2 CN-Gruppen partiell zu CONH₂ verseift sind. Letzteres dürfte in 5- und 11-Stellung eingetreten sein. Es ist unwahrscheinlich, daß die α, ω -CN-Gruppen verseift sind, da bei den analog gebauten Cyanomethinen die Bildung eines Farbsalzes nicht möglich ist, wenn in α, ω -Stellung CONH₂-Reste vorliegen. Schwierig ist zu sagen, welche

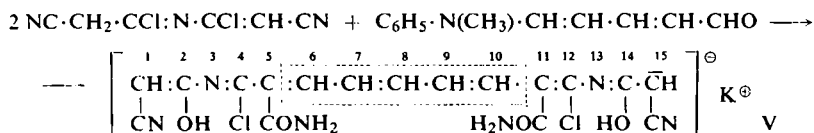
^{6a)} J. prakt. Chem. 69, 105 [1904].

*) Der Übersicht halber ist die dem Glutacondialdehyd zugehörige C-Kette durch Punktierung hervorgehoben.

Cl-Atome durch OH substituiert wurden. Wir nehmen an, daß dies in 2- und 14-Stellung der Fall ist, da diese Cl-Atome sowohl durch das benachbarte CN als auch durch die N-Brücke aktiviert sein dürften.

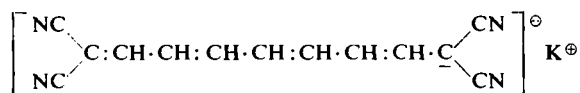
Die Bruttoformel für die angenommene Konstitution, die auch mit der Elementaranalyse übereinstimmt, ist $C_{17}H_{13}O_4N_6Cl_2K$.

Der Chemismus für die Bildung des ersten Farbstoffes dieser Reihe (Derivat des unsubstituierten Glutacondialdehyds) ist folgender:



Demnach handelt es sich bei V um das Kaliumsalz von 1.15-Dicyan-2.14-dihydroxy-4.12-dichlor-5.11-dicarbonamid-3.13-diaza-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13).

Die chromophore Gruppe zwischen C-4 und C-12 entspricht dem ähnlich gebauten Cyano-nonamethin⁷⁾:



Hier liegt die Absorptionsbande bei ca. 645 m μ ; der bathochrome Effekt der zusätzlichen CN-Gruppen in letzterer Verbindung entspricht offenbar den beiden Aza-Brücken im Farbstoff V. Bei beiden handelt es sich um ein Farbsalz, dem der „Carboxylyon“-Typ⁸⁾ zugrunde liegt.

Für den Sitz der negativen Ladung sind wie bei V (analog den Cyanomethinen) folgende vereinfachte mesomere Grenzstrukturen in Betracht zu ziehen:



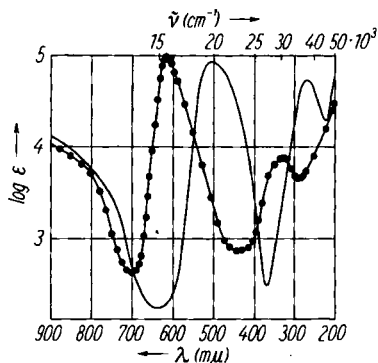
Aus Abbild. 3 sind die Absorptionsspektren der roten „Vorstufe“ III und des daraus gewonnenen blauen Farbsalzes V ersichtlich. Das gesamte Spektrum verschiebt sich bei der Salzbildung gleichmäßig nach Rot; damit verbunden ist das Auftreten einer schmalen Absorptionsbande mit erhöhter Extinktion.

Die IR-Spektren der beiden Substanzen sind vieldeutig; mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, daß die Bande bei 4.5 μ in beiden Farbstoffen auf eine konjugierte CN-Gruppe zurückzuführen ist. Die Bande bei 6.16 μ dürfte durch konjugierte C \equiv C-Gruppen verursacht sein. Im übrigen ist der Kurvenverlauf im Bereich von 2 bis 6 μ bei beiden Farbstoffen weitgehend identisch. Das bandenreiche Gebiet zwischen 6 und 10 μ dürfte wohl zum Teil Eigenschwingungen des Benzolrings enthalten.

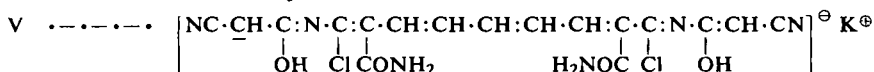
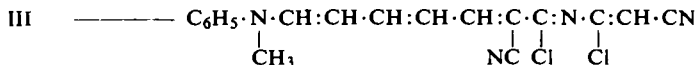
⁷⁾ A. ZOCHER, Dissertat., T.H. München 1954.

⁸⁾ B. FISTERT, Konstitution und Farbe, Habilitationsschrift, Heidelberg 1942, sowie H. G. S. BROOKER, Adv. in nucl. chemistry and theor. org. chemistry, Vol. III/63 1945.

Nachdem der Mechanismus der Farbstoffbildung am unsubstituierten Glutacondialdehyd aufgeklärt worden war, wurde der Einfluß von Substituenten in der Kette untersucht. Zu diesem Zweck gingen wir von substituierten Pyridinverbindungen aus und setzten nach Spaltung des Pyridinringes die Di-methylanilide der entsprechend substituierten Glutacondialdehyde analog wie bei V mit I um.



Abbild. 3. UV-Spektren (in Methanol)



Tab. I.

Ausgangsmaterial	Isolierte Farbsalze:	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$
	$\left[\begin{array}{ccccccc} & & & \text{R}' & \text{R}'' & \text{R}''' & \\ \text{CH} & \cdot & \text{C} \cdot \text{N} & \cdot \text{C} & \cdot \text{C} & \cdot \text{CH} & \cdot \text{C} \cdot \text{CH} & \cdot \text{C} & \cdot \text{C} & \cdot \text{N} & \cdot \text{C} & \cdot \text{CH} \\ \text{CN} & \text{OH} & & \text{Cl} & \text{CONH}_2 & & \text{H}_2\text{NOC} & \text{Cl} & \text{HO} & \text{CN} \end{array} \right]^\ominus \text{K}^\oplus$	
1) γ -Picolin	$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{R}''' = \text{H}$	661
2) γ -Benzyl-pyridin	$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}''' = \text{H}$	666
3) α, α' -Lutidin	$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}, \text{R}''' = \text{CH}_3$	663

Von diesen drei Farbstoffen konnte bisher nur das Benzylderivat kristallin erhalten werden, während die beiden anderen amorph anfielen. Die Farbsalze zersetzen sich beim Umkristallisieren allmählich, ihre alkoholischen Lösungen bleichen sogar im Dunkeln in 1–2 Tagen aus.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde direkt von substituierten Pyridinen ausgegangen und diese ohne Isolierung der Spaltprodukte mit I unter Zugabe von KOH umgesetzt. Das Azapentadien bewirkt zunächst eine Aufspaltung des Pyridinringes; sekundär reagiert dann der jeweilig intermediär entstandene substituierte Glutacondialdehyd mit I zu blauen Farbstoffen.

Aus nachstehender Tabelle ist die Abhängigkeit der nur qualitativ vermessenen Absorptionsmaxima von der Art der Substitution ersichtlich *).

Tab. 2.	$\begin{array}{c} \overset{6}{\text{C}} \cdot \overset{7}{\text{CH}} : \overset{8}{\text{C}} \cdot \overset{9}{\text{C}} : \overset{10}{\text{C}} \cdot \\ \qquad \qquad \quad \quad \quad \\ \text{R}' \qquad \text{R}'' \text{R}''' \text{R}'''' \end{array}$	λ_{max} (m μ)
---------	---	-----------------------------------

1) Pyridin; R', R'', R''', R'''' = H	632
2) α -Picolin; R', R'', R'''' = H, R''' = CH ₃	642
3) β -Picolin; R', R'', R'''' = H, R''' = CH ₃	625
4) β -Äthylpyridin; R', R'', R'''' = H, R''' = C ₂ H ₅	628
5) γ -Äthylpyridin; R', R'', R'''' = H, R''' = C ₂ H ₅	665
6) 2-Methyl-5-äthyl-pyridin; R'', R'''' = H, R' = CH ₃ , R''' = C ₂ H ₅	660
7) 3.5-Dibenzyl-pyridin; R', R'', R'''' = H	635
8) γ, γ' -Dipyridyl; R', R'', R'''' = H, R'' = NC ₅ H ₅	652
9) 2.4.6-Trimethyl-pyridin; R', R'', R'''' = CH ₃ , R''' = H	666

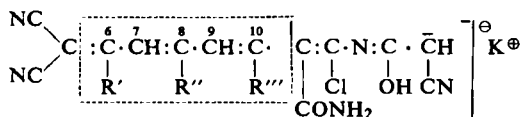
Keine Farbstoffe gaben folgende Pyridinderivate: 2-Cyan-pyridin, 3-Cyan-pyridin und 4-Cyan-pyridin, Pyridyl-(2)-carbinol, γ -Aminopyridin, γ -Hydroxypyridin, Pyridin-aldehyd-(2), Pyridin-aldehyd-(3), Pyridin-aldehyd-(4), α -Picolinsäure, Nicotinsäureamid.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein Alkyl-Substituent in 6 bzw. 10-Stellung (entsprechend der α -Stellung im Pyridinkern) eine Rotverschiebung des Spektrums bewirkt (vgl. Tab. 2, Nr. 2). Diese ist noch stärker, wenn ein weiterer Alkyl-Substituent vorhanden ist (vgl. Tab. 1, Nr. 3 und Tab. 2, Nr. 6). Eine Verschiebung in derselben Größenordnung bewirkt jedoch ein einziger Alkyl-Substituent in 8-Stellung (entsprechend der γ -Stellung im Pyridinkern, vgl. Tab. 1, Nr. 1 und 2 und Tab. 2, Nr. 5). Substituenten in 7 bzw. 9-Stellung (entsprechend der β -Stellung im Pyridinkern) haben nur geringen Einfluß auf das Spektrum (vergl. Tab. 2, Nr. 4 und 7).

Bei negativ substituierten Pyridinen gelang eine Aufspaltung und damit sekundär eine Farbstoffbildung bisher nicht. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Cyanomethinen vor. Demnach kann vorerst nur bei alkylierten Pyridinen mit Sicherheit Ringspaltung durch I, sowie sekundär Farbstoffbildung angenommen werden.

Die Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Einflusses der Substituenten auf das Absorptionsspektrum stehen im Einklang mit den Erfahrungen bei bekannten Cyaninfarbstoffen.

Schließlich war es von Interesse, Farbstoffe vom Cyanomethintyp³⁾ zu kombinieren mit dem „Aza“-Typ. Hierbei wurde ausgegangen von einem Glutacondialdehyd-Derivat, das an einem Ende den Malodinitrilrest enthält und am anderen Ende den Anilinrest. Setzt man derartige Farbstoffe mit I unter Zugabe von Alkali um, so tritt wiederum Farbumschlag von Orange nach Blau ein; damit verbunden ist das Auftreten einer Absorptionsbande im langwelligen Gebiet. Die allgemeine Formel für die Farbstoffe dürfte gemäß Reaktionsverlauf V folgende sein:



*) Der Übersicht halber ist aus V nur der umrandete Teil wiedergegeben, der den substituierten Glutacondialdehyden entspricht.

Diese Farbstoffe wurden noch nicht isoliert, sondern nur spektroskopisch vermessen. Ihre Absorptionsmaxima sind folgende:

	λ_{\max} (m μ)
1) R', R'', R''' = H	636 (576)
2) R'' = H, R', R''' = CH ₃	648
3) R', R''' = H, R'' = C ₂ H ₅	656

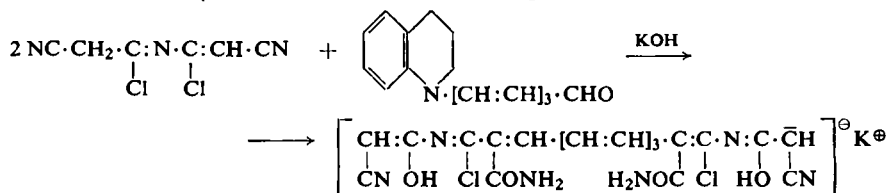
Vergleicht man die Absorptionsmaxima dieser drei Farbstoffe, so ist auch hier im Einklang mit oben Gesagtem festzustellen, daß Alkyl-Substituenten in 6- bzw. 10-Stellung eine Rotverschiebung bewirken; diese ist noch stärker, wenn die 8-Stellung substituiert ist.

Die Bildung von Cyanomethinfarbstoffen ist nicht nur auf die Pyridinreihe beschränkt, sondern auch gewisse Pyroxoniumsalze können mit Malodinitril u. a. derartige Farbstoffe ergeben³⁾. Der Pyranring wird hierbei intermediär zu einem Glutacondialdehyd-Derivat aufgespalten. In analoger Weise kann diese Aufspaltung auch mit Azapentadien I bewirkt werden. Hierbei entsteht eine blaue Farbstofflösung mit einer Absorptionsbande von ca. 653 m μ , die jedoch unbeständig ist und nach kurzer Zeit verblaßt.

Auch in der Furanreihe ist eine Ringspaltung bekannt. Nach J. STENHOUSE⁹⁾ reagiert Anilin mit Furfural zu OH-substituierten Derivaten des Glutacondialdehyds. Wir fanden, daß auch I eine derartige Spaltung bewirkt. Hierbei entsteht eine grüne Farblösung, die 2 Banden bei 643 und 579 m μ aufweist. Eine Isolierung des Farbstoffes war noch nicht möglich, da die Lösung nach kurzer Zeit verblaßte und kein Spektrum mehr aufwies.

Ebenso wie es in der Cyanomethinreihe gelingt, eine vinyloge Reihe aufzubauen, ist dies auch hier möglich. So entsteht bei der Umsetzung von I mit β -Äthoxy-acrolein-acetal eine dunkelrote Lösung mit einer intensiven Bande bei ca. 550 m μ . Diese Bande liegt um 100 m μ tiefer als beim Glutacondialdehyd-Derivat V, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß es sich hier um einen Farbstoff handelt, der eine Vinylengruppe weniger aufweist.

Geht man von einer Verbindung aus, die das nächst höhere Vinyloge des „Zincke-Aldehyds“ (II) darstellt, so entsteht bei der Umsetzung mit I und Alkali eine blau-grüne Farblösung, die bereits Endabsorption im Langwelligen aufweist. Das Maximum liegt bei ca. 720 m μ . Der Farbstoff entsteht analog Reaktionsschema V:



Leider stand von dem Ausgangsstoff Tetrahydrochinolyl-(1)-heptatrienal nur sehr wenig Substanz zur Verfügung, so daß der Farbstoff noch nicht isoliert, sondern nur qualitativ vermessen werden konnte. Außerdem verblaßte die Farblösung nach kurzer Zeit.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 156, 199 [1870].

Der WACKER-CHEMIE G.M.B.H., München, danken wir ergebenst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Der Firma RASCHIG G.M.B.H., Ludwigshafen, sind wir für die Überlassung von wertvollen Pyridinderivaten zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,5-Dicyan-2,4-dichlor-3-aza-pentadien-(1,3) (I): 130 g Cyanacetamid (1.5 Mol), getrocknet über P_2O_5 , werden mit 100 g (0.75 Mol) $POCl_3$ ca. 6–7 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Cyanacetamid löst sich unter starker HCl-Entwicklung nach wenigen Minuten. Allmählich färbt sich das Reaktionsgemisch rotbraun und wird zähflüssig, bis es am Schluß zu einer dunkelbraunen Masse polymerisiert ist. Man saugt von überschüss. $POCl_3$ ab, versetzt mit ca. 200 ccm Wasser, kocht ca. $\frac{1}{2}$ Stde. am Sandbad und filtriert nach dem Erkalten vom Unlöslichen ab. Das Filtrat wird in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther 24 Std. extrahiert und dieser dann abdestilliert. Nachdem das zurückgebliebene gelbbraune Öl von festen Bestandteilen getrennt war, wird es bei 12 Torr und einer Ölbadtemperatur von 140° (bei höherer Temperatur erfolgt Zersetzung unter Gasentwicklung) von Malodinitril befreit. Der Rest, ein zähes braunes Öl, wird i. Hochvak. (0.2 Torr) als farblose Substanz sublimiert. Ausb. 1 g, Schmp. 96° .

$C_6H_3N_3Cl_2$ (187.6) Ber. C 38.15 H 2.10 N 22.26 Cl 37.56

Gef. C 38.10 H 1.82 N 22.20 Cl 37.61 Mol.-Gew. 180 (Campher)

In der Hauptmenge erhält man eine rotbraune, amorphe Substanz ohne definierten Schmp. Sie sintert unter Dunkelfärbung bei $250-300^\circ$. Löslich in Ameisensäure, Dimethylformamid, heißem Wasser und Methanol. Beim Umkristallisieren aus Methanol oder Wasser fällt die Substanz amorph aus.

Gef. C 33.27 H 3.26 N 25.54 O 21.34 Cl 5.97 P 6.82

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte weder nach RAST noch kryoskopisch oder ebullioskopisch durchgeführt werden, da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte. Mit konz. Lauge entwickelte das Produkt bereits in der Kälte Ammoniak.

Die Ausbeute an I liegt bei einem Umsatz von 50 g Cyanacetamid (0.58 Mol) mit 45 g $POCl_3$ (0.4 Mol) am günstigsten (0.5–0.6 g). Vielfache Variationen der Reaktionsbedingungen führten zu keiner Ausbeutesteigerung.

Das Azapentadien löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Benzol und kristallisiert aus H_2O , $CHCl_3$ oder CCl_4 in rechteckigen Prismen. Es verfärbt sich nach einigen Tagen braun, kann aber mittels Kochens mit Tierkohle wieder farblos erhalten werden.

Bei der analogen Umsetzung mit $POBr_3$ ist die Ausbeute etwas geringer. Der Schmp. dieser Verbindung liegt bei 135° .

Verbesserte Darstellung von I mit PCl_5 oder PBr_5 : 50 g (0.58 Mol) trockenes Cyanacetamid werden mit 52 g (0.25 Mol) PCl_5 fein zerrieben und gemischt und in einem Rundkolben auf siedendem Wasserbad ca. 4–5 Std. erhitzt. Die entstandene dunkelbraune Masse wird in der Reibschale gut zerrieben und aus der Hülse mit CCl_4 1–2 Tage extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Azapentadien in langen Nadeln zurück. Ausb. 1.8 g.

Durch diese vereinfachte Darstellung wurde die Ausbeute wesentlich erhöht und die Reaktionsdauer verkürzt.

Bei Verwendung von PCl_3 entstand kein Azapentadien.

Versuche zur Darstellung von I durch Einwirkung von POCl_3 oder PCl_5 auf CN-Verbindungen und Säureamide, die ähnlich dem Cyanacetamid gebaut sind

Die auf S. 906 angeführten Verbindungen wurden analog Cyanacetamid mit Phosphorhalogeniden zur Reaktion gebracht. Als Nachweis für die Bildung geringster Menge von I diente die Umsetzung mit Pyridin und Alkali, die im positiven Fall zu einer Blaufärbung der Lösung führte. Zu diesem Zweck wurden jeweils einige mg des Reaktionsproduktes mit einigen Tropfen Pyridin versetzt, am Wasserbad kurz erwärmt und 5–10 Tropfen methanol. KOH zugegeben; nur im Fall des Malondiamids trat Blaufärbung ein. Nach Alkalizugabe wurde die Lösung zunächst violettstichig und zeigte mehrere Banden, die aber beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbad einer einzigen Bande bei 630 μ . Platz machten. Mit dem Auftreten dieser Bande färbte sich die Lösung stahlblau. Bei Verwendung von Cyanessigester an Stelle von Cyanacetamid entstand nach der Einwirkung von POCl_3 bzw. PCl_5 offenbar nur der chlorierte Ester, denn bei der Reaktion Pyridin/Alkali war nur der schon bekannte Cyanomethinfarbstoff mit einer Absorptionsbande bei 540 μ . zu beobachten³⁾.

Einwirkung weiterer Reagenzien auf Cyanacetamid

a) *Acetanhydrid/ SnCl_2* : 10 g Cyanacetamid wurden mit 8 ccm Acetanhydrid und 2 Spatelspitzen SnCl_2 versetzt und am Wasserbad 5–6 Stdn. erhitzt. Aus der leicht rotbraun gefärbten Lösung fiel beim Erkalten eine feste Substanz aus, die zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 156°. Diese Substanz wurde nicht näher untersucht, da sie keinen Farbstoff ergab.

b) *Thionylchlorid*: 10 g Cyanacetamid wurden mit ca. 5 ccm Thionylchlorid direkt versetzt und 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und das zurückgebliebene braune Produkt auf I untersucht. Dieses war jedoch nicht entstanden.

c) *Chlorsulfonsäure*: 5 g Cyanacetamid wurden mit 12 ccm Chlorsulfonsäure versetzt und am Wasserbad mehrere Stdn. erhitzt, wobei starke Gasentwicklung einsetzte. Das resultierende farblose Produkt wurde aus Alkohol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Schmp. 216°.

Da auch hier I nicht nachgewiesen werden konnte, wurde das Produkt nicht weiter untersucht.

In allen drei Fällen konnte auch kein Malodinitril erhalten werden.

Alkalische Verseifung von I in der Kälte: 500 mg I (0.03 Mol) wurden in ca. 10 ccm Methanol gelöst und mit 400 mg KOH (0.07 Mol), gelöst in wenig Methanol, versetzt. Die farblose Lösung schlug sofort nach Gelb um und nach wenigen Min. fiel ein gelber, amorpher Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde über Nacht im Eisschrank stehengelassen, dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Reinigung wurde das Produkt zweimal mit Aceton aus der Hülse extrahiert. Beim Abdestillieren des Acetons fiel das gelbbraune Produkt amorph aus. Die Substanz löste sich gut in Methanol, Pyridin und Dimethylformamid. Kein Schmp., ab 320° Schwarzfärbung. Ausb. 250 mg (51 % d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{ON}_6\text{Cl}_3\text{K}$ (395.7) Ber. C 36.39 H 1.67 N 21.20 Cl 26.38 K 9.99
Gef. C 36.49 H 2.05 N 20.73 Cl 26.22 K 10.55

Die Kaliumbestimmung wurde flammenphotometrisch ausgeführt^{*)}. Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Pyridin konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Substanz nicht vollständig löste.

^{*)} Für die Durchführung dieser und weiterer Bestimmungen danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr.K. BÜRGER, München, bestens.

Umsetzung von I mit *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (1-[4-Dimethylamino-phenyl]-4.8-dicyan-5.7-dichlor-6-aza-octatetraen-(1.3.5.7)): 100 mg I (0.005 Mol) wurden in ca. 5 ccm Methanol gelöst, mit 110 mg *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (0.006 Mol), in 3 ccm Methanol gelöst, versetzt und auf dem Wasserbad kurz erwärmt. Nach Stehenlassen im Eisschrank fielen nach einigen Tagen lange dunkle Nadeln aus, die aus wenig Methanol umkristallisiert wurden und sich in Aceton und Alkohol leicht mit oranger Farbe und schwacher Rosafluoreszenz lösten. Schmp. 196°. Ausb. 120 mg (42% d. Th.).

$C_{17}H_{14}N_4Cl_2$ (345.2) Ber. C 59.18 H 4.09 N 16.24 Cl 20.55
Gef. C 59.67 H 4.02 N 15.96 Cl 19.62

Aufspaltungsversuche von Pyridinderivaten mit BrCN und Methylanilin

a) 3-Benzyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid]: 8 g (0.05 Mol) dest. γ -Benzyl-pyridin¹⁰⁾ und 10 g (0.1 Mol) dest. Monomethylanilin wurden in je 50 ccm Äther gelöst und zusammengegeben. Zu der Lösung ließ man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 5.8 g (0.05 Mol) BrCN in 50 ccm Äther zutropfen. Nach ca. 4stdg. Rühren setzte sich am Boden ein dunkelrotes, zähflüssiges Produkt ab, das zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach Lösen in wenig Alkohol wurde mit Tierkohle kurz aufgeköcht und die filtrierte Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Im Eisschrank kristallisierte das Produkt in langen, blauvioletten Nadeln aus. Schmp. 100°. Ausb. 1.5 g (20% d. Th.).

$C_{26}H_{26}N_2 \cdot HBr$ (447.4) Ber. N 6.18 Gef. N 6.26

b) 1.5-Dimethyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid]: Darst. analog a), ausgehend von 2.6-Dimethyl-pyridin. Nach Umkristallisieren aus HBr-haltigem Wasser erhielt man feine verfilzte Nadeln in sehr schlechter Ausbeute. Schmp. 65°.

$C_{21}H_{24}N_2 \cdot HBr$ (385.3) Ber. N 7.13 Gef. N 6.91

c) 3-Methyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid]: Darst. analog a), ausgehend von γ -Picolin. Kristalle waren mit viel Schmiere behaftet; es wurde mit Benzol kurz aufgeköcht und abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Alkohol rote verfilzte Nadeln. Schmp. 145°.

Beim Aufspaltungsversuch von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin wurde nur ein dunkelrotes Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Isonicotinsäurehydrazid konnte nicht aufgespalten werden; es entstand lediglich das Hydrobromid.

Es wurde versucht, diese Hydrobromide der aufgespaltenen Pyridinderivate partiell mit Natriumcarbonatlösung zu verseifen, um zu den entsprechenden Halbaldehyden zu gelangen. Hierbei konnten jedoch nur Öle erhalten werden.

Umsetzung von I mit „Zincke-Aldehyd“ (II) im Mol.-Verhältnis 1:1. (1-[*N*-Methyl-anilino]-6.10-dicyan-7.9-dichlor-8-aza-decapentaen-(1.3.5.7.9)) (III): 100 mg (0.0005 Mol) II löste man in 5 ccm Methanol und gab 100 mg (0.0005 Mol) I, gelöst in wenig Methanol, dazu. Die Lösung wurde einige Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Aufbewahren über Nacht im Eisschrank kristallisierten lange, schwarze Nadeln aus. Umkristallisieren aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Wasser. Schmp. 210°. Ausb. 130 mg (56% d. Th.).

$C_{18}H_{14}N_4Cl_2$ (357.2) Ber. C 60.55 H 3.95 N 15.70 Cl 19.86
Gef. C 60.68 H 4.21 N 15.96 Cl 19.22

Umsetzung von I mit 3-Benzyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid] im Mol.-Verhältnis 1:1. (1-[*N*-Methyl-anilino]-3-benzyl-6.10-dicyan-7.9-dichlor-8-aza-decapentaen-(1.3.5.7.9)) (IV):

¹⁰⁾ K. E. CROOK und S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4007 [1930].

188 mg (0.001 Mol) *I* werden in 5 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 447 mg (0.001 Mol) 3-Benzyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid] in ca. 3 ccm Methanol versetzt. Nach kurzem Erwärmen am Wasserbad wird eine Lösung von 56 mg (0.001 Mol) KOH in wenig Methanol zugegeben und nochmals einige Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach Aufbewahren im Eisschrank kristallisieren lange, dunkle Prismen aus, die aus wenig Aceton umkristallisiert werden. Schmp. 208°. Ausb. 230 mg (66% d. Th.).

$C_{25}H_{20}N_4Cl_2$ (447.3) Ber. C 67.17 H 4.52 N 12.54 Cl 15.86

Gef. C 67.07 H 4.53 N 12.41 Cl 15.99

Wird die Reaktion in $CHCl_3$ durchgeführt, so kommt es zu keiner Farbstoffbildung. Sollte obiger Farbstoff bereits mit etwas blauem Farbstoff, der im folgenden beschrieben ist, verunreinigt sein, so wird die Lösung über Al_2O_3 chromatographiert (mit Aceton entwickelt).

Überführung der „Vorstufe“ *III* in das Farbsalz *V*: 5 mg *III* werden in wenig Aceton gelöst, die äquivalente Menge *I* zugegeben und die Lösung mit 2–3 Tropfen methanol. KOH versetzt. Dann wird am Wasserbad einige Min. erhitzt, wobei die Farbe der Lösung allmählich von Rot nach Blau umschlägt. Die methanol. Farblösung weist dann die charakteristische Absorptionsbande bei 632 m μ auf. Mit Petroläther konnte der Farbstoff als amorphe, dunkle Substanz gefällt werden.

Umsetzung von *I* mit „Zincke-Aldehyd“ (*II*) im Mol.-Verhältnis 2:1. (1.15-Dicyan-2.14-dihydroxy-4.12-dichlor-5.11-dicarbonamid-3.13-diaza-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13) (Kaliumsalz)) (*V*): 360 mg (0.02 Mol) *I* werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 180 mg (0.01 Mol) *II*, in 5 ccm Methanol gelöst, versetzt. Die Lösung wird am Wasserbad kurz erwärmt und mit ca. 5 ccm einer 30-proz. methanol. KOH-Lösung versetzt (KOH im Überschuß). Nun wird die Lösung am Wasserbad noch ca. 5 Min. erhitzt, wobei die Farbe in ein intensives Blau umschlägt und gleichzeitig ein dunkler Niederschlag ausfällt. Nach einigem Stehenlassen in Eis wird die Lösung filtriert. Der Kristallbrei wird solange mit Petroläther gewaschen, bis die Lösung farblos durchläuft. Dann wird mit einem Gemisch Petroläther/Aceton (3:1) gewaschen und das Filtrat, nachdem jeweils ca. 20 ccm Waschflüssigkeit durchgelaufen sind, im Spektroskop beobachtet. Zuerst treten 2 Banden bei 500 und 550 m μ auf, später die Bande bei 500 m μ nur sehr schwach; dafür tritt eine neue Bande bei 630 m μ immer stärker in Erscheinung. Nach dieser Vorreinigung wird der Farbstoff in ca. 15 ccm absol. Aceton gelöst und filtriert. Als Rückstand verbleibt KCl. Das Filtrat wird mit 15 ccm Petroläther versetzt, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt, der wie oben gewaschen wird. Das Lösen in Aceton und Ausfällen wird zweimal durchgeführt. Zuletzt kristallisiert die Substanz in feinen, verfilzten, dunklen Nadeln aus. Schmp. 220° unter Sintern. Ausb. 60 mg analysenreine Substanz (11% d. Th.).

$C_{17}H_{13}O_4N_6Cl_2K$ (475.3) Ber. C 42.98 H 2.81 N 17.49 Cl 14.93 K 8.13

Gef. C 43.03 H 3.19 N 17.73 Cl 14.49 K 7.81

Umsetzung von *I* mit 3-Benzyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilid] im Mol.-Verhältnis 2:1. (1.15-Dicyan-2.14-dihydroxy-4.12-dichlor-5.11-dicarbonamid-8-benzyl-3.13-diaza-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13) (Kaliumsalz)) (Tab. 1, Nr. 2): Darstellung analog oben in denselben Mol.-Verhältnissen mit einem Überschuß an KOH. Ausgangssubstanz Dihydrobromid des 3-Benzyl-glutacondialdehyd-bis-[*N*-methyl-anilids]. Der Farbstoff fiel bereits bei der Umsetzung in feinen, grünblauen Nadeln aus. Schmp. 208° (unter Sintern).

$C_{24}H_{18}O_4N_6Cl_2K$ (564.4) Ber. C 51.11 H 3.31 O 11.35 N 14.80 Cl 12.57 K 6.90

Gef. C 51.49 H 3.90 O 11.34 N 14.86 Cl 12.50 K 7.13

Umsetzung von I mit 3-Methyl-glutacondialdehyd-bis-[N-methyl-anilid] im Mol.-Verhältnis 2:1. (1.15-Dicyan-2.14-dihydroxy-4.12-dichlor-5.11-dicarbonamid-8-methyl-3.13-diaza-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13) (Kaliumsalz)) (Tab. 1, Nr. 1): Darst. analog oben. Die Substanz wurde nur amorph erhalten.

$C_{18}H_{15}O_4N_6Cl_2K$ (489.3) Ber. C 44.21 H 3.13 Gef. C 44.37 H 3.62

Umsetzung von I mit 1.5-Dimethyl-glutacondialdehyd-bis-[N-methyl-anilid]. (1.15-Dicyan-2.14-dihydroxy-4.12-dichlor-5.11-dicarbonamid-6.10-dimethyl-3.13-diaza-pentadecaheptaen-(1.3.5.7.9.11.13) (Kaliumsalz)) (Tab. 1, Nr. 3): Darst. analog oben; Substanz konnte ebenfalls nur amorph erhalten werden. Kein Schmp. bis 360°.

Umsetzung von I mit verschiedenen Pyridinderivaten: Die in Tab. 2 aufgeführten Pyridinderivate wurden (ohne vorhergehende Aufspaltung mit BrCN und Anilin) mit Azapentadien I wie folgt umgesetzt: Einige mg Azapentadien wurden im Reagenzglas in wenig Methanol gelöst, mit einigen mg des Pyridinderivates versetzt, erwärmt und dann einige Tropfen methanol. KOH zugegeben. Bei vielen Pyridinderivaten schlug bei Zugabe des Alkalis die Farbe sofort nach Blau um, bei anderen mußte erst einige Minuten am Wasserbad erwärmt werden.

In analoger Weise wurde die Spaltung des Furfurols durchgeführt.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Tab. 3 wurde ausgegangen von Glutacondialdehyd-Derivaten, die an einem Ende des Methylanilinrest und am anderen Ende den Malodinitrilrest enthalten³⁾. Bei der Umsetzung mit I tritt nach Zugabe von Alkali Farbumschlag nach Blau ein; die Absorptionsmaxima sind aus Tab. 3 ersichtlich.

Alle oben beschriebenen Farblösungen wurden qualitativ im Gitterspektroskop (nach Löwe-Schumm) vermessen.

Versuche zur Darstellung von Farbsalzen aus I mit Vinylhomologen des Glutacondialdehyds

1) 10 mg I wurden in ca. 2 ccm β -Äthoxy-acroleinacetal im Reagenzglas unter Erwärmen gelöst und einige Tropfen methanol. KOH zugesetzt. Beim Erwärmen am Wasserbad schlug die hellrote Farblösung nach Dunkelrot um (Absorptionsbande ca. 550 m μ).

2) 10 mg I und 10 mg Tetrahydrochinolyl-(1)-heptatrienal wurden in ca. 3 ccm Methanol gelöst und mit einigen Tropfen methanol. KOH versetzt. Dann wurde am Wasserbad kurze Zeit erwärmt, wobei eine blaugrüne Farblösung entstand, die Endabsorption im Langwelligen aufwies. Nach kurzer Zeit verblaßte die Farblösung.

3) 10 mg Triphenylpyroxoniumchlorid und 10 mg I wurden in wenig Methanol (ca. 3 ccm) gelöst und mit einigen Tropfen KOH versetzt. Die Lösung wurde sofort blau mit einer Bande bei 650 m μ . Beim Erwärmen wurde die Lösung rasch farblos.