Über Cyanine der Pyridinreihe: Carbopyridincyanine.

Von Erich Rosenhauer und Franz Barlet.

Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Eingegangen am 12. März 1928.

Das Gebiet der als photographische Sensibilisatoren wertvollen Cyanin-Farbstoffe ist in neuerer Zeit stark ausgebaut worden. Man kennt jetzt neben den schon frühzeitig aufgefundenen und am meisten bearbeiteten sog. Chinocyaninen[1]), die sich von α-(γ-)Methylchinolinen ableiten, auch noch Indocyanine[2]), Thiocyanine[3]) und Oxocyanine[4]), die aus α-methylsubstituierten Indolen, Benzothiazolen, Benzooxazolen dargestellt worden sind.

Es fehlen dagegen so gut wie ganz die einfachsten Vertreter aus α-(γ-)Methylpyridinen, α-Methyl-Pyrrolen, Thiazolen und Oxazolen. Auffallend ist die Lücke bei den Pyridincyaninen. Denn die eng verwandten Chinocyanine sind die wichtigsten und am längsten bekannten[5]) Farbstoffe vom Cyanintyp. Es existiert lediglich ein gelbes Pyridincyanin[6]),

1) Literaturzusammenstellung s. Journ. pr. Chem. **102**, 63 (1921), Ber. **55**, 3293 (1922), Ber. **59**, 2356 (1926).

2) W. König: Ber. **57**, 685 (1924).

3) A. W. Hofmann: Ber. **20**, 2264 (1887); W. König: Journ. pr. Chem. **86**, 171 (1912); **102**, 63 (1921). O. Fischer: Journ. pr. Chem. **98**, 212 (1919); **100**, 86 (1920). Mills: Journ. Chem. Soc. London **121**, 455 (1922). W. König: Journ. pr. Chem. **109**, 326 (1925).

4) W. König: Journ. pr. Chem. **109**, 328 (1925).

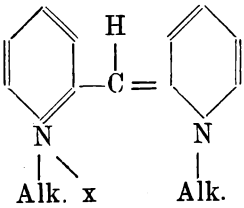
5) Williams: Jahresber. **1856**, 532.

6) J. Moir: Chem. Zbl. **1926**, 946.

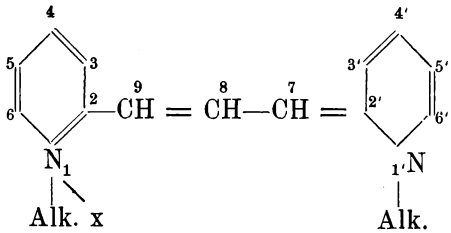
Protocyanin genannt (I), das über das 2,2′-Dipyridylmethan gewonnen wurde.

Wie bei allen Cyaninen, so sind auch bei jenen der Pyridinreihe 2 Hauptgruppen zu erwarten, die Pyridincyanine im engeren Sinn, deren 2 Pyridinkomplexe durch einen -CH= Rest miteinander in Verbindung stehen (zu diesen gehört das Protocyanin), und die Carbopyridincyanine, bei denen eine =CH—CH=CH—Kette diese Verknüpfung bewirkt.

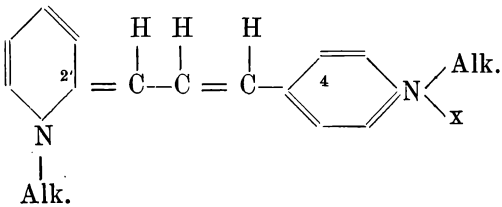
I



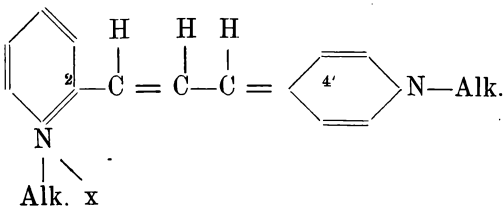
II



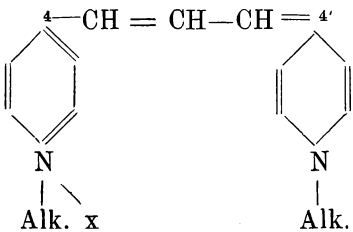
IIIa



III b



IV



Wir haben zunächst die mehr Erfolg versprechende Synthese von Carbopyridincyaninen in Angriff genommen, von denen überhaupt noch kein Vertreter bekannt ist, und die Bearbeitung der ersten Gruppe einstweilen zurückgestellt. 3 Reihen von Carbocyaninen waren vorauszusehen, je nachdem die Verknüpfung der Pyridinkerne über die 2,2'- (II), die 2',4- bezw. 2,4'- (IIIa bezw. IIIb) oder die 4,4'-Stellung (IV) geht, genau so wie es in der Chinolinreihe Pseudodicyanine (Pinacyanole), Dicyanine und Kryptocyanine gibt. Tatsächlich konnten auch alle 3 Typen erhalten werden.

Wegen der leichten Zugänglichkeit von α-Picolin wurde zuerst die Synthese des einfachsten 2,2'-Carbopyridincyanins versucht. Zur Verfügung standen die 2 Methoden zur Darstellung von Carbocyaninen: Die ältere[7]) der Einwirkung von Formaldehyd bezw. Chloroform (Bromoform, Jodoform) auf die Jodalkylate von α-(γ-)Methylcyclammoniumjodiden bei Gegenwart von alkohol. Kali und die neuerdings von W. König[8]) mit sehr gutem Erfolg durchgeführte Kondensation solcher Jodalkylate mit Orthoameisenester.

Es hat sich gezeigt, daß Carbopyridincyanine viel schwerer als alle andern Carbocyanine zu erhalten sind, das wird wohl auch der Grund gewesen sein, warum sie bis jetzt noch nicht dargestellt wurden. Am besten hat sich das alte technische Verfahren bewährt, allerdings mit einer wesentlichen Abänderung: statt des für 2 Mole Jodalkylat berechneten einen Mols alkohol. Kali mußte bei den α-(γ-)Picoliniumjodiden ein sehr großer Überschuß an alkohol. Kali angewendet werden, sonst bildete sich wenig oder gar kein Farbstoff; als Kondensationsmittel erwies sich Chloroform am brauchbarsten.

Aus α-Picolinjodmethylat entsteht so unter den angegebenen Bedingungen ein schön kristallisierter Farbstoff mit blauem Oberflächenglanz, der sich mit blaustichigroter Farbe löst. Der Farbton entspricht dem der Isocyanine. Er zeigt

---

7) D.R.P. Nr. 172 118 Kl. 22e. Friedländer 8. 533.

8) Ber. **55**, 3293 (1922); Ber. **57**, 684 (1924); Journ. pr. Chem. **109**, 326 (1925).

die charakteristischen Eigenschaften der Cyanine, hat ein schmales Absorptionsband, seine Lösung wird schon von verdünnten Mineralsäuren entfärbt, Alkali stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Auffallend ist die selbst für ein Cyanin starke Empfindlichkeit gegen Licht, durch das sehr verdünnte wäßrige Lösungen außerordentlich rasch entfärbt werden.

Nach Synthese, Analyse und Eigenschaften kommt dem neuen Farbstoff die Formel eines 2,2′-Carbopyridincyanins (II) zu. Wir wollen es kurz als Pyridinrot bezeichnen.

Von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation wurde der homologe Farbstoff aus α-Picolinjodäthylat eingehend auf Sensibilisierungsfähigkeit untersucht. Er sensibilisiert, doch verhindert eine starke Schleierung der behandelten Platten vorerst eine technische Verwendung. Der Agfa sei auch an dieser Stelle für die Untersuchungen verbindlichst gedankt.

Der Reaktion mit alkohol. Kali und Chloroform wurde noch das 6-Phenyl-2-Picolinjodmethylat unterworfen; das entstehende metallisch grün schimmernde Farbstoffjodid zeigt gegenüber dem nichtphenylierten eine beträchtliche Farbvertiefung, die Lösung ist rotviolett.

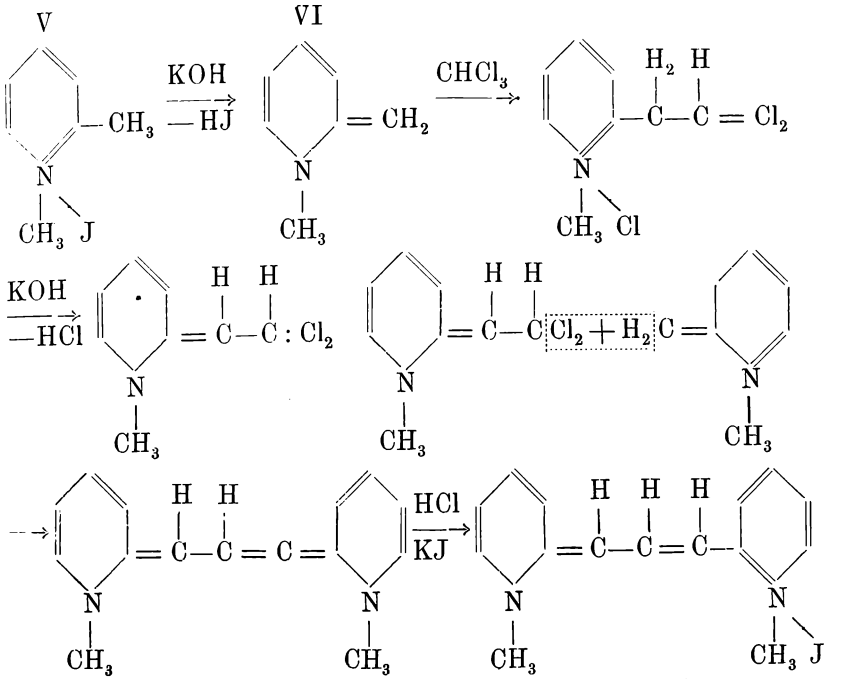
Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Carbocyaninen ist noch in keinem Fall aufgeklärt, so auch nicht für die 2,2′-Carbopyridincyanine. Sicher ist nur, daß als der eigentliche Träger der Reaktion die durch die überschüssige alkohol. Kalilauge aus dem α-Picolinjodmethylat (V) in Freiheit gesetzte gelbe Anhydrobase (VI) fungiert. Sie ist zwar noch nicht als definierte Verbindung erkannt worden, aber nach der Isolierung solcher Basen durch Mumm[9]) in der Pyridinreihe, durch Rosenhauer[10]) und W. H. Mills[11]) beim Chinaldin bezw. Naphtochinaldin ist die Existenz des N-Methyl-α-Pyridonmethids — wie man die Anhydrobase nach einem Vorschlag von Mumm auch nennen kann — unzweifelhaft. Bei der Einwirkung von Chloroform wäre dann folgendes — hypothetische — Reaktionsschema in Betracht zu ziehen:

---

9) Ber. **56**, 2301 (1923); Liebigs Ann. **443**, 272 (1925).

10) Ber. **59**, 946 (1926).

11) Chem. Zbl. **1926**, I, 1578.



Daß der Farbstoff als Jodid ausfällt, ist auf die Anwesenheit von Jodkalium in der Reaktionsmischung zurückzuführen, das bei der Jodwasserstoffabspaltung mittels Alkali aus α-Picolinjodmethylat gebildet wird.

Die Königsche Orthoameisenestersynthese, die sonst immer bei der Darstellung von Carbocyaninen glatt zum Ziel führt, hat sich bis jetzt bei den α-(γ-)Picoliniumjodiden nicht bewährt. Bei der Verwendung von Nitrobenzol ($+ZnCl_2$) als Lösungsmittel wurde zwar sehr reines Pyridinrot aus α-Picolinjodmethylat erhalten, aber in sehr schlechter Ausbeute. Ähnliches gilt für die Anwendung von trockenem Pyridin. Die Versuche zur Verbesserung der Ausbeute werden fortgesetzt.

In orientierenden Versuchen wurde bereits auch an die Synthese von 2,4'- bezw. 2',4- und 4,4'-Carbopyridincyaninen gegangen, und zwar ebenfalls nach dem Alkali-Chloroformverfahren.

Im ersten Fall geht man vom 2, 4, 6-Trimethylpyridinjodmethylat (symm. Collidinjodmethylat) aus. Der entstehende

gut kristallisierende Farbkörper ist ein Gemisch von 2 Farbstoffen, die durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol getrennt werden können. Man erhält einen ziemlich schwer löslichen, violett schimmernden, in Lösung violetten, und eine sehr geringe Menge eines wesentlich leichter löslichen mit grünem Oberflächenglanz und rotvioletter Lösungsfarbe. Über die Konstitution der beiden Carbopyridincyanine läßt sich noch nichts Sicheres sagen. Aus γ-Picolinjodmethylat gewinnt man ein kristallisiertes Farbstoffjodid mit bläulichgrünem Oberflächenglanz, das mit blauer Farbe in Lösung geht. Es kommt hier nur ein 4,4'-Carbopyridincyanin in Frage, das man Pyridinblau nennen könnte.

Bei der vorliegenden Untersuchung handelt es sich um eine Festlegung vorläufiger Ergebnisse, die bei dem viel bearbeiteten Cyaningebiet aus Prioritätsgründen geboten erschien.

Beschreibung der Versuche.

1,1'-Dimethyl-2,2'-Carbopyridincyaninjodid (Pyridinrot).

5 g α-Picolinjodmethylat werden in 10 ccm Alkohol in einem geräumigen Kolben gelöst und zu der siedenden Lösung 15 ccm 20%iger alkohol. Kalilauge gegeben. Der Kolbeninhalt färbt sich dunkelorange. Unter weiterem kräftigen Erhitzen auf dem Drahtnetz fügt man sofort 5 g Chloroform zu. Es setzt eine stürmische Reaktion ein, die Lösung färbt sich tief fuchsinrot. Man erhitzt noch einige Minuten und versetzt dann mit Wasser, um die gebildeten anorganischen Salze zu lösen. Es bleibt ein stahlblau glänzendes kristallines Pulver zurück, das zur Befreiung von anhaftendem Harz einige Stunden in Aceton aufgeschlemmt wird. Man kann aus Wasser oder Alkohol mehrmals umkristallisieren und erhält den Farbstoff in Form von schönen stahlblau schimmernden Nadeln oder Blättchen, die sich bei 244° zersetzen.

Schwer löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit blaustichig roter Farbe.

Analysen. 0,1748 g Sbst.: 12,58 ccm N (23°, 734 mm).
0,1055 g Sbst.: 0,0695 g AgJ.

$C_{15}H_{17}N_2J$	Ber. N 7,97 %	J 35,89 %.
	Gef. N 8,20 %	J 35,61 %.

Farbstoffpikrat.

Zur Bestimmung von C und H wurde das Farbjodid ins Pikrat umgewandelt: Zur heißen methylalkoholischen Lösung des Jodids gibt man eine überschüssige heiße wäßrige Lösung von Natriumpikrat. Sofort kristallisiert das schwerlösliche Pikrat in Form von rotbraunen Nadeln aus v. Zers.-P. 227°.

Analyse. 0,1399 g Sbst.: 0,0531 g H_2O u. 0,2847 g CO_2.

Ber. f. $C_{21}H_{19}N_5O_7$	H = 4,19 %	C = 55,63 %.
Gef.	H = 4,24 %	C = 55,52 %.

Farbstoffbromid.

Das Farbstoffjodid wird in der gerade notwendigen Menge heißen Methylalkohols gelöst, etwas heißes Wasser zugesetzt und frisch gefälltes, gut ausgewaschenes AgBr im Überschuß zugegeben. Nach $^1/_2$stündigem Kochen am Rückflußkühler filtriert man vom gebildeten AgJ und dem übriggebliebenen AgBr ab. Die tiefrote Lösung wird rasch bis zum Verschwinden des Alkohols abgedampft. Nach dem Erkalten kristallisiert das Farbstoffbromid in Form von stahlblauen Prismen aus vom Zers.-P. 248,5°—249,5°. Bis auf die bedeutend leichtere Löslichkeit sind keine Unterschiede gegenüber dem Jodid vorhanden.

Analyse. 0,1058 g Sbst.: 0,0639 g AgBr.

Ber. f. $C_{15}H_{17}N_2Br$	Br 25,91 %.
Gef.	Br 25,7 %.

1,1'-Diäthyl-2,2'-Carbopyridincyaninjodid.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei der Darstellung des Methylfarbstoffs, statt α-Picolinjodmethylat wird das Jodäthylat verwandt. Aus Wasser oder Alkohol kristallisiert das Farbjodid in schönen Nadeln von charakteristischem grünem Oberflächenglanz. Zers.-P. 256°. Löslich wie der Methylfarbstoff mit blaustichigroter Farbe, mit dem auch sonst weitgehende Ähnlichkeit besteht.

Analyse. 0,1816 g Sbst.: 0,1125 g AgJ.

$C_{17}H_{21}N_2J$	Ber. J 33,25 %.
	Gef. J 33,48 %.

6,6'-Diphenyl-1,1'-Dimethyl-2,2'-Carbopyridincyaninjodid aus 6-Phenyl-2-Picolinjodmethylat.

Die Darstellungsweise ist die gleiche wie beim Pyridinrot aus α-Picolinjodmethylat. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Farbstoff in schönen grünen Nadeln vom Zers.-P. 232°. Schwerer löslich als die nichtphenylierten Farbstoffe, die Farbe der Lösung ist rotviolett.

Zur Analyse wurde auf die übliche Weise ins Pikrat verwandelt: violette Nadeln vom Zers.-P. 223°.

Mikroanalyse nach Pregl:

4,677 mg Sbst.:	1,89 mg H_2O,	11,28 CO_2
$C_{33}H_{27}N_5O_7$	Ber. H 4,46 %,	C 65,4 %.
	Gef. H 4,53 %,	C 65,5 %.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: 60

Autor(en)/Author(s): Rosenhauer Erich, Barlet Franz

Artikel/Article: Über Cyanine der Pyridinreihe: Carbopyridincyanine. 1-8