ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Kenntnis der Indolfarbstoffe

Doctoral Thesis

Author(s):
Walder, Heinrich

Publication date:
1930

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091210

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Beitrag zur Kenntnis der Indolfarbstoffe.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Heinrich Walder

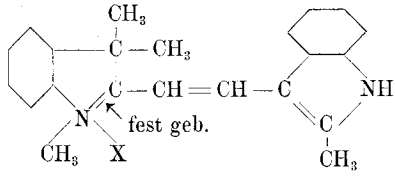
aus **Grüningen** und **St. Gallen**

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka.
Korreferent: Herr Privatdoz. Dr. A. Winterstein.

Nr. 604.

ZÜRICH □ 1930.
Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Diese Zersplitterung der Valenzfelder darf aber nicht ohne weiteres auf die Indolenin-Indol-Farbstoffe übertragen werden, da wir hier anstelle der Vinylengruppe —CH=CH— eine Dimethylmethylengruppe $-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$ besitzen, die gegenüber der Vinylengruppe insgesamt mehr Valenzkräfte nach außen sendet. In Kompensation dazu muß die —N—C— Bindung fester sein, wodurch eine Wanderung der OH-Gruppe erschwert, wenn nicht verunmöglicht wird.



Ein Versuch zeigte, daß der Farbstoff mit Alkali nicht nur keinen sichtbaren Farbumschlag gibt, sondern daß er mit Laugen überhaupt nicht zu reagieren scheint. Eine Analyse des Reaktionsproduktes wies eindeutig auf unverändertes Farbsalz hin.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Es wurden zwei Methoden zur Darstellung von Indolenin-Jodmethylaten ausgearbeitet:
   a) Darstellung des entsprechenden Indolderivates und Methylierung im Bombenrohr.
   b) Direkte Darstellung der Indoleninbase aus dem Phenylhydrazon des Methylisopropylketons und nachheriges Stehenlassen mit Jodmethyl.
   Da beide Methoden zum selben Endprodukt führten, war ein neuer Beweis erbracht für die Richtigkeit der von K. Brunner formulierten Alkylierungsvorgänge.
2. Aus Aceton-m-Tolylhydrazon entsteht bei der Fischer'schen Synthese nicht nur das aus sterischen Gründen in erster Linie erwartete 2. 6-Dimethylindol, sondern höchst wahrscheinlich ein Gemisch des letzteren mit 2. 4-Dimethylindol.

3. Verlängerung der Methinkette hat eine beträchtliche bathochrome Wirkung zur Folge; ein Indol-Indolenin-Farbstoff ist hellorange, ein im Benzolkern entsprechend substituierter Indocyanin-Farbstoff dagegen rot.
4. Für die Beurteilung der Farbe ist auch die Fortsetzung der Methinkette in das durchkonjugierte, zyklische Gebilde zu berücksichtigen.
5. Substituenten im Benzolkern haben einen relativ geringen Einfluß auf die Farbe. Unter den berücksichtigten Gruppen bedingt der Acetylamidorest die stärkste Farbvertiefung.
6. Das sog. Astraviolett ist identisch mit 5. 5'-Diacetylamido-Astrafloxin.
7. Die Besetzung der p-Stellung des Benzolkerns durch irgend einen Substituenten ist von überragender Bedeutung für die Farbvertiefung; o- und m-Stellung sind von geringerem Einfluß.
8. Die Indocyanine sind säure- und alkaliecht mit Ausnahme der durch Nitrogruppen substituierten Produkte, welche durch Laugen entfärbt werden.
9. Die Einführung schwererer Substituenten am Stickstoff erschwert oder verhindert sogar die Farbstoffbildung, was besonders an einem Bromamylat konstatiert wurde.
10. Die Indocyanine sind in hohem Maße lichtunecht; eine auffällige Ausnahme bilden wiederum die Nitrokörper, von denen das m-Produkt gegen Sonnenstrahlen ziemlich beständig ist, während der Farbton des p-Nitroderivates ins Violette umschlägt.
11. Das Absorptionsspektrum der Indocyanine ist analog demjenigen der Rhodamine. Die jeweiligen Maxima wurden durch Berechnung der Mittelwerte bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt, sowie durch Extrapolation der Kurven.
12. Eine CH_3-Gruppe in o-Stellung zum Stickstoff verhindert die Farbstoffbildung nicht; dies gilt sowohl für Indocyanine wie für Indol-Indolenin-Farbstoffe.
13. Die Indol-Indolenin-Farbstoffe sind im Gegensatz zu den Chinolin-Indol-Farbstoffen alkaliecht. Sie bilden keine Anhydrobase.