

## Beitrag zur Autoxydation der Fischerbase\*

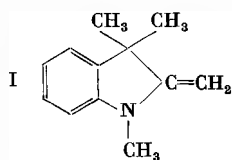
Von H. SIEGRIST

Farbendepartement SANDOZ AG, Basel

### Summary

The red dye which is formed by the action of atmospheric oxygen on the Fischer base has been identified as a salt of bis-[1.3.3-trimethylindolenine-(2)]-trimethinecyanine. Compounds which bind formaldehyde are suitable as stabilisers for preventing the formation of this dye in the storage of the Fischer base.

Für ein Versuchsprogramm benötigten wir als Ausgangsprodukt 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (I), kurz Fischerbase genannt.



Die Base liegt in frisch destilliertem Zustand als wasserklare Flüssigkeit vor. Bei Lufteinwirkung beginnt jedoch schon nach einigen Minuten eine Verfärbung nach Rot aufzutreten, und nach einigen Tagen ist ein tiefrot gefärbtes Produkt entstanden.

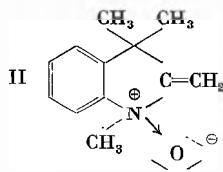
Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um Entstehung und Natur dieses roten Farbstoffs aufzuklären und damit geeignete Stabilisatoren zu finden, die eine solche Farbstoffbildung beim Lagern von Fischerbase verhindern.

Die als Autoxydation bezeichnete rote Verfärbung der Fischerbase ist eine an sich bekannte, in der Literatur mehrfach erwähnte Erscheinung. Dagegen gibt uns die Literatur keine klare Auskunft über den Chemismus der Autoxydation und die Natur des entstehenden Farb-

\* Eingegangen am 22. Juli 1966.

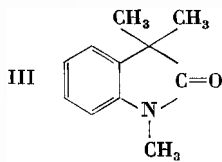
stoffs, da die Ansichten der Autoren recht verschieden sind.

Nach O. MUMM<sup>1</sup> soll sich aus der Fischerbase I dabei das intensiv rot gefärbte Aminoxyd II bilden:



Die Auffassungen von E. FISCHER<sup>2</sup>, der einen Oxydationsvorgang unter gleichzeitiger Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes und Wasserbildung annahm, sowie die von W. KÖNIG<sup>3</sup>, der in dem entstehenden Farbstoff eine Oniumbase oder ein Carbonat des Indoleninrots vermutete, betrachteten MUMM und Mitarbeiter als irrig.

B. ROBINSON<sup>4</sup> konnte aus einer während 10 Tagen der Luft ausgesetzten Fischerbase das farblose 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon (III) in einer Ausbeute von 41% (bezogen auf Tetramethyl-indoleninium-jodid) isolieren und auf Grund des IR-Spektrums identifizieren:



Als weiteres Abbauprodukt wies er zudem Formaldehyd nach.

Für unsere Untersuchungen haben wir Fischerbase während 5 Tagen im Gegenstrom mit Luft durchspült, wobei eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit entstand. Vermittels Dünnschichtchromatographie läßt sich diese in mindestens 7 verschiedene Produkte auftrennen, unter denen der rote Farbstoffe Fleck stark dominiert (Abbildungen 1 und 2).

Abb. 1 zeigt ein Kieselgel-G-Dünnschichtchromatogramm der mit Luft behandelten Fischerbase. Laufmittel: Essigsäureäthylester, Eisessig, Wasser = 8:2:1. Das Chromatogramm enthält nebst sichtbaren, farbigen Abbauprodukten die farblosen Hauptkomponenten 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon und unveränderte Fischerbase. Während sich das Keton III an der Lösungsmittelfront befindet, liegt die Fischerbase, wie aus Abb. 2 hervorgeht, bei einem  $R_f$ -Wert von 0,23.

Abb. 2 zeigt das Chromatogramm der reinen Fischerbase, die durch Besprühen der Platte mit 3-prozentiger, diazotierter *p*-Chloranilinlösung in den sichtbaren, gelb-orangen Azofarbstoff überführt wurde.

Die präparative Trennung erfolgte chromatographisch an einer Talk-Säule. Als Lösungsmittel mit guter Trenn-

wirkung erwies sich 20-prozentige Salzsäure, mit der das Chromatogramm auch entwickelt wurde. Dabei führten wir den vermutlich als Oniumbase oder Carbonat vorliegenden Farbstoff gleichzeitig in sein Chlorid über.

Die oberste, rotgefärbte Zone eluierten wir mit Methanol und erhielten aus diesem Extrakt den Rohfarbstoff. Der durch Umkristallisation in Nadeln erhaltene reine Farbstoff zeigte in 1% Essigsäure ein  $\lambda_{max}$  von 538 m $\mu$  (Abb. 3) und entspricht den Absorptionsspektren des zu Vergleichszwecken hergestellten Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethincyaninchlorids (IV) und des durch Umkristallisieren gereinigten Astraphloxins FF extra<sup>5</sup>.

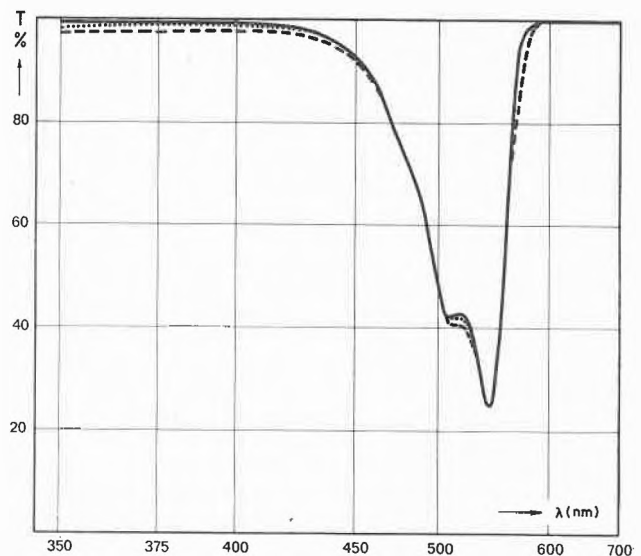
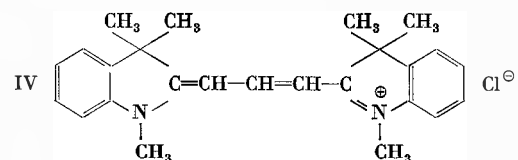


Abb. 3. Absorptionsspektren

----- Reiner, isolierter Farbstoff  
 ..... Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethincyaninchlorid  
 ——— Astraphloxin FF extra

Der Farbstoff wurde darauf in das Perchlorat übergeführt. Auf Grund der Übereinstimmung von Elementaranalyse, Schmelzpunkt und IR-Absorptionsspektrum (Abb. 4) mit den beiden ebenfalls als Perchlorate geprüften Vergleichsfarbstoffen konnte dem roten Farbstoff eindeutig die Konstitution IV zugeschrieben werden.



Damit stand fest, daß sich bei der Einwirkung von Luftsauerstoff ein Salz des Indoleninrots bildet, womit die Vermutung von W. KÖNIG bestätigt werden konnte.

Für die Bildung von Indoleninrot beim oxydativen Abbau von Fischerbase spielt der intermediär auftretende Formaldehyd eine maßgebende Rolle.

<sup>1</sup> O. MUMM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 72 B (1939) 2107-20.

<sup>2</sup> E. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* 242 (1887) 354.

<sup>3</sup> W. KÖNIG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 57 (1924) 685.

<sup>4</sup> B. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1963 586-90, und *Chem. & Ind. (London)* 1962 1291-92.

<sup>5</sup> *Colour Index*, Vol. 3, S. 3403 (Basic Red 12)

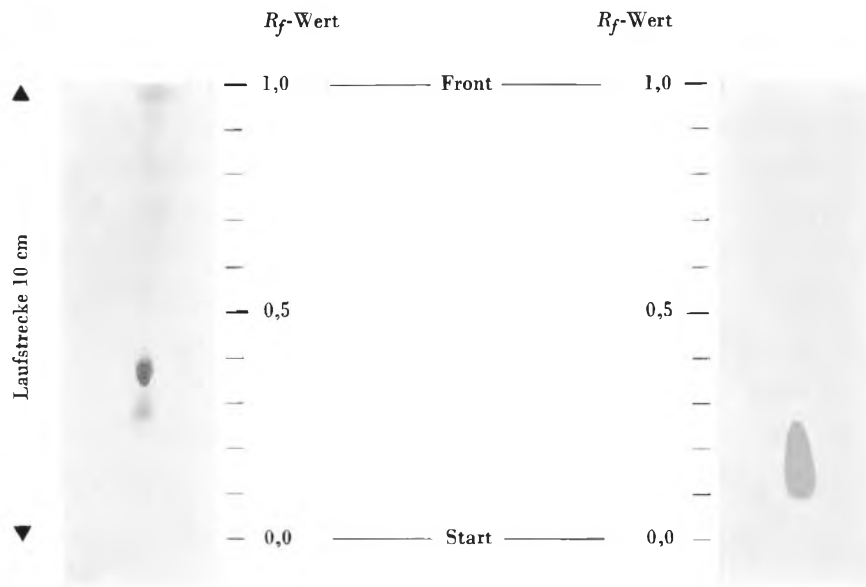


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der mit Luft behandelten Fischerbase

Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm der reinen Fischerbase, besprüht mit 3prozentiger diazotierter *p*-Chloranilinlösung



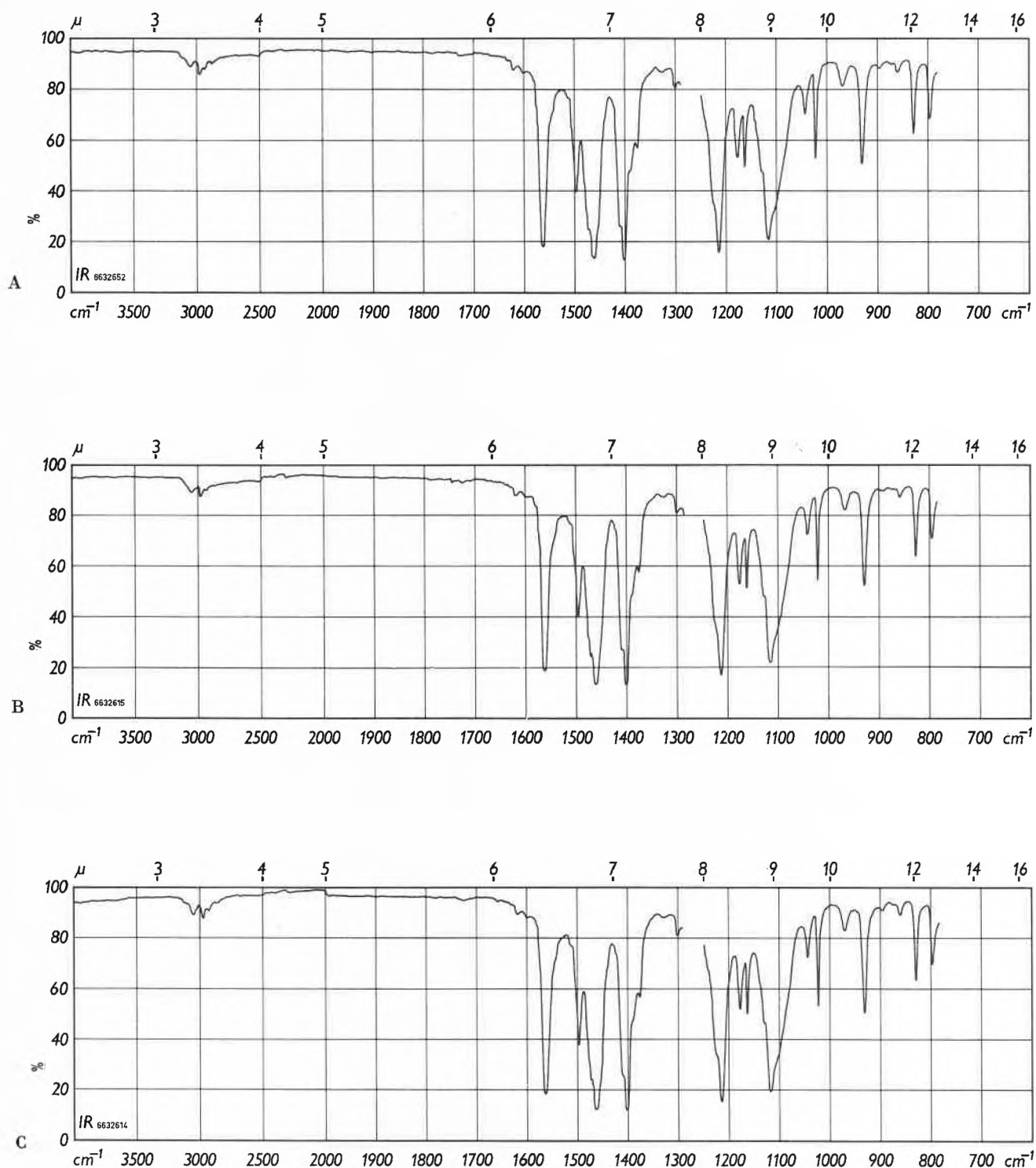
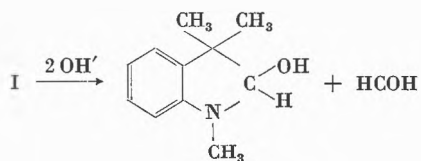


Abb. 4. IR-Absorptionsspektren

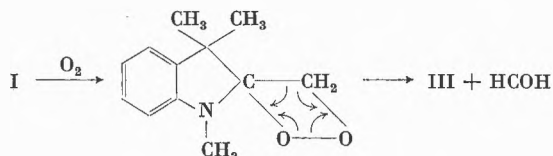
- A = Perchlorat des reinen, isolierten Farbstoffs  
 B = Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninperchlorat  
 C = Perchlorat von Astraphloxin FF extra

Meßverfahren: 1 prozentige  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen; 0,1 mm Schichtdicke; Perkin-Elmer, Modell 21 mit Gittermonochromator

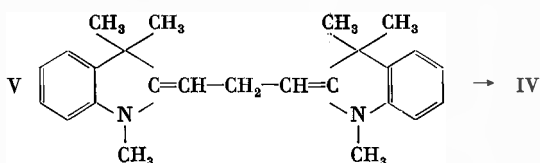
Nach W. KÖNIG<sup>3,6</sup> entsteht dieser Formaldehyd durch oxydativen Abbau in alkalischem Medium unter Bildung von 1,3,3-Trimethyl-2-indolinol,



während sich nach B. ROBINSON nebst Formaldehyd das experimentell nachgewiesene 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon bildet:



Der gebildete Formaldehyd kondensiert darauf mit 2 Äquivalenten Fischerbase zu der Methylenleukobase V<sup>7,8</sup>, die wiederum durch Sauerstoffeinwirkung zum Methin-farbstoff IV oxydiert wird:



Auf Grund dieser Erkenntnisse konnten wir die Fischerbase durch geringe Zusätze formaldehydbindender Stoffe (wie z. B. Hydrazine) soweit stabilisieren, daß sie in gewöhnlichen Gebinden monatelang ohne jegliche Verfärbung nach Rot haltbar wurde.

#### Experimenteller Teil

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir Fischerbase, die wir durch Methylieren von 2,3-Dimethylindol hergestellt hatten<sup>9</sup>. Als Apparatur für die Durchführung der Oxydation

diente ein Gas-Trockenturm, dessen oberer, zylindrischer Teil mit Raschigringen gefüllt war (Füllhöhe: 23 cm; Durchmesser: 5 cm). Den unteren Teil versetzten wir mit 130 g Fischerbase, die darauf während 5 Tagen mittels einer Guß-Zahnradschleife im Kreislauf durch die Raschigringkolonne gepumpt wurde. Gleichzeitig förderten wir die Oxydation durch Einblasen von Luft im Gegenstrom.

Gemisch bei Raumtemperatur in 500 ml Salzsäure 20% gelöst und Lösung durch Filtration von Spuren unlöslicher Anteile befreit (Volumen: 600 ml). Filtrat anschließend auf eine gut gepreßte, trockene Talk-Säule (Höhe: 36 cm, Durchmesser: 7 cm) aufgegossen und anschließend innert 4 Tagen mit insgesamt 12 Liter Salzsäure 20% entwickelt, wobei die unveränderte Fischerbase und die Nebenprodukte aus der Säule herausgewaschen wurden. Nach Trockensaugen der Säule haben wir die Farbstoffzone fünfmal mit je 1 Liter Methanol eluiert. Vereinigte Extrakte zur Trockne eingedampft. Rückstand: 10,5 g Rohfarbstoff. Farbstoff schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Salzsäure 3% bei 253–253,5°C (Z. P.) und hat in Essigsäure 1% ein  $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ m}\mu$ . Er entspricht damit den Absorptionswerten von Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninchlorid und Astraphloxin FF extra (Abb. 3).

2 g Rohfarbstoff wurden in 150 ml dest. Wasser bei Siedetemperatur gelöst und nach Klärfiltration durch Zugabe einer Lösung von 0,7 g Natriumperchlorat in 3 ml dest. Wasser in das Perchlorat übergeführt. Beim Abkühlen kristallisierte das Perchlorat als braunschwarzes, amorphes Produkt aus. Ausbeute: 250 mg.

Zur Reinigung lösten wir das Perchlorat in 55 ml Äthylalkohol 95% bei 40–45°C auf, chromatographierten die Lösung an einer wäßrig-feuchten Aluminiumoxydsäule (Qualität: Merck, Standard; Höhe: 4 cm, Durchmesser: 3,7 cm) und entwickelten mit insgesamt 70 ml dest. Wasser. Dabei blieb eine grauschwarze Zone in der Säule zurück, während das Farbstoff-Perchlorat herausgewaschen wurde. Wäßrig-alkoholisches Filtrat zur Trockne eingengt und erhaltener Rückstand mit 24 ml absolutem Äthylalkohol unter Verwendung von Blutkohle umkristallisiert. Bis-[1,3,3-trimethylindolenin-(2)]-trimethin-cyaninperchlorat kristallisierte beim Abkühlen in großen, violetten, metallisch glänzenden Nadeln aus und ergab nach dem Trocknen (2 Std. bei 120°C, im Hochvakuum) eine Ausbeute von 150 mg. Smp. 248, 5°C (Z. P.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$	Berechnet (in %)	C = 65,71
Mg: 456,5		H = 6,35
		N = 6,13
		Cl = 7,78

	Gefunden (in %)	C = 65,4
		H = 6,5
		N = 6,15
		Cl = 7,8

<sup>6</sup> W. KÖNIG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 3305.

<sup>7</sup> E. P. 312174, Appl. 21. Mai 1929 (CIBA, Basel).

<sup>8</sup> R. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 65 B (1932) 1741.

<sup>9</sup> ВРОС, ДОС, 1440/1122/H/a/78, S. 751–3.