

hat schon auf die Verteilung der Partialvalenzen in diesen Säuren hingewiesen¹⁾.

Außer auf die Fluorescenz übt die Salzbildung auch auf die Körperfarbe einen Einfluß aus. Die Lösungen der Salze der 2,5-Dimethoxy- und der *o*-Aminozimtsäure sind farblos, während die der freien Säure farbig sind. Das Gleiche zeigt sich auch bei den Salzen der gelben 2,5-Dimethoxybenzalmalonsäure und ist für viele andere Carbonsäuren längst bekannt. Es scheint, daß ganz allgemein die Carboxylgruppe und die sie enthaltenden Chromophore infolge von Ionisation eine erhebliche Einbuße ihrer chromophoren Wirksamkeit erleiden. Die Untersuchungen nach dieser Richtung hin schaffen ein Bindeglied zwischen der Ionentheorie und der Lehre von den Partialvalenzen und werden deshalb an umfangreichem Material fortgesetzt.

319. Hugo Kauffmann und Karl Burr: Derivate des Hydrochinon-dimethyläthers.

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Die Wirksamkeit des Methoxyls als Auxochrom wurde von H. Kauffmann schon bei mehreren Gelegenheiten betont. Die in nachstehendem beschriebenen Stoffe, bei welchen zwei Methoxyle in Parastellung zu einander sich befinden, zeigen diese Wirkung in charakteristischer Weise.

	Farbe des methoxylfreien Chromogens	Farbe des methoxylhaltigen Körpers
Zimtsäure	farblos (fest)	schwach gelblichgrün (fest)
Zimtsäureäthylester	farblos (flüssig)	schwach gelblichgrün (flüssig)
Benzalmalonsäure	farblos (fest)	gelb (fest)
Cyanstilben	farblos (fest)	gelb (fest)
Benzalanilin	schwach grünlich gelb (fest)	intensiv gelb (flüssig)
Benzalindandion	hellgelb (fest)	orangerot (fest)

Doch wurden diese Körper nicht allein zur Prüfung in obiger Hinsicht hergestellt, sondern auch zusammen mit anderen zur Untersuchung ihres Fluorescenzvermögens. Die hierbei zu Tage tretenden Gesetzmäßigkeiten sind in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

¹⁾ Ann. d. Chem. **334**, 201 [1904].

2.5-Dimethoxy-benzaldehyd¹⁾, $C_6H_3(OCH_3)_2.CHO$.

Eine Lösung von 20 g Hydrochinondimethyläther in 18 g Benzol wurde mit 15 ccm wasserfreier Blausäure gemischt und zu der Mischung unter Eiskühlung allmählich 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde darauf am Rückflußkühler auf 35—40° erwärmt und durch dasselbe 4 Stunden lang ein mäßiger Strom gut getrockneten Chlorwasserstoffgases geleitet. Die Reaktionsmasse wurde langsam mittels Eiswasser unter steter Kühlung zersetzt und daraufhin der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei gingen zuerst Blausäure und Benzol, sowie unzersetzter Hydrochinondimethyläther über, allmählich kam jedoch der 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, der sich beim Abkühlen in der Vorlage in langen, seidenglänzenden Nadeln ausschied. Eine getrocknete Probe zeigte sogleich den Schmp. 51°, stimmte also ohne weiteres mit dem schon vor 23 Jahren von Tiemann und Müller²⁾ auf andere Art gewonnenen Körper überein. Die Krystalle wurden abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Auf Grund zahlreicher Versuche wurde die anfangs sehr geringe Ausbeute bei Einhaltung obiger Vorschrift auf 40—45% der theoretischen gebracht, doch ist dieselbe sehr wechselnd, und nur bei Verwendung möglichst trocknen Materials wird die höchste Ausbeute erzielt.

Zur Reinigung wurde aus Wasser zunächst mit Tierkohle und dann noch zweimal aus Wasser allein umkrystallisiert.

0.2051 g Sbst.: 0.4884 g CO_2 , 0.1152 g H_2O .

$C_6H_3(OCH_3)_2.CHO$. Ber. C 65.03, H 6.07.

Gef. » 64.94, » 6.24.

Der 2.5-Dimethoxybenzaldehyd ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich; nur in Wasser löst er sich schwer. Über seine Farbe, sowie über die Farbe und die Fluorescenz seiner Lösungen wurde schon früher berichtet³⁾. In chemischer Hinsicht besitzt die Verbindung die Eigenschaften eines sehr reaktionsfähigen Aldehyds, so daß ohne besondere Schwierigkeiten sehr viele Synthesen mit ihm ausgeführt werden können.

2.5-Dimethoxy-7'-cyan-stilben, $C_6H_3(OCH_3)_2.CH:C \begin{matrix} < C_6H_5 \\ < CN \end{matrix}$

10 g Benzylcyanid und 18 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd werden in 36 ccm Alkohol gelöst und zur wieder erkalteten Lösung einige

¹⁾ Wie schon früher (diese Berichte **40**, 844 [1907]) angegeben, beweist die Synthese dieser Verbindung, daß bei dem Gattermannschen Verfahren die Aldehydgruppe auch in die Orthostellung einzutreten vermag.

²⁾ Diese Berichte **14**, 1992 [1881].

³⁾ Diese Berichte **40**, 845 [1907].

Kubikzentimeter 50-prozentiger Natronlauge gegeben. Beim Schütteln vollzieht sich unter Selbsterwärmung die Reaktion; nach kurzer Zeit scheidet sich das Produkt plötzlich in öliger Form aus und erstarrt dann beim Erkalten allmählich zu einer gelben Krystallmasse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 19 g reine Substanz in Gestalt kleiner Nadeln von intensiv gelber Farbe, die bei 69° schmelzen.

0.1962 g Sbst.: 0.5544 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 750 mm).

C₆H₃(OCH₃)₂.CH:C(CN).C₆H₅. Ber. C 76.93, H 5.70, N 5.29
Gef. » 77.06, » 5.60, » 5.34.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich und nur in Ligroin ist ihre Löslichkeit eine geringe. In Wasser ist sie unlöslich. Die Lösungen zeigen Farb- und Fluoreszenzwechsel; in dissozierenden Lösungsmitteln herrschen gelbe Farbe und grünblaue Fluoreszenz vor, in den andern tritt die Farbe mehr zurück und ist die Fluoreszenz näher bei Violett.

2.6-Dimethoxybenzal-indandion, C₆H₃(OCH₃)₂.CH:C[CO]₂C₆H₄.

8 g Diketohydrinden und 10 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd wurden mit 100 g Alkohol übergossen, wobei sich beide Körper in der Kälte auflösten. Hierauf wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wodurch die Lösung sich rasch rot färbte; nach einiger Zeit schied sich das Reaktionsprodukt in fester Form aus und bildete nach etwa 2-stündigem Kochen eine Masse aus schön roten Krystallnadeln, die aus viel Alkohol umkrystallisiert wurden.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren ist die Substanz analysenrein und zeigt den Schmp. 149°. Erhalten wurden 15 g, anstatt theoretisch 16.2 g.

0.1902 g Sbst.: 0.5105 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₆H₃(OCH₃)₂.CH:C[CO]₂C₆H₄. Ber. C 73.44, H 4.80.
Gef. » 73.20, » 4.77.

Das 2.5-Dimethoxybenzalindandion bildet schön orangerote, glänzende Nadelchen, die sich in kaltem Alkohol sehr schwer und in heißem Alkohol nicht leicht mit gelbroter Farbe auflösen. In Benzol ist die Substanz leicht löslich, dagegen schwer in Äther und Ligroin. Von heißem Eisessig wird sie reichlich aufgenommen, krystallisiert jedoch in der Kälte größtenteils wieder aus. Die Lösungen sind gelb bis gelbrot gefärbt und fluorescieren. Die Fluoreszenzfarbe wechselt mit der Natur des Lösungsmittels; im Sonnenlicht beobachtet, ist sie in den nichtdissozierenden Mitteln mehr grün, in den andern mehr gelb.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

2.5-Dimethoxy-zimtsäure, $C_6H_5(OCH_3)_2.CH:CH.COOH$.

5 g nicht ganz reiner 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 8 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und 3 g pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat wurden 8 Stunden lang im Ölbad auf 180° erhitzt. Das noch warme Reaktionsgemisch wurde in einen großen Rundkolben gebracht, der Rest mit Wasser nachgespült und das Ganze so lange der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die übergelassene Flüssigkeit farblos war. Die zurückbleibende heiße Lösung wurde mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Aus dem Filtrat schießen beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln an, die zur vollständigen Reinigung noch 2-mal aus Wasser umkrystallisiert werden. Ausbeute 3.5 g.

0.1991 g Sbst.: 0.4619 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_6H_5(OCH_3)_2.CH:CH.COOH$. Ber. C 63.43, H 5.81.

Gef. » 63.28, » 5.85.

Die 2.5-Dimethoxyzimtsäure bildet glänzende, weiche Krystallnadeln von gelblichgrüner Farbe, die sich in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht auflösen. Auch in Alkalilösungen sind sie leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 147° ¹⁾.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die 2.5-Dimethoxyzimtsäure mit braungelber Farbe unzersetzt auf.

Der 2.5-Dimethoxy-zimtsäureäthylester entsteht leicht und in sehr guter Ausbeute, wenn man die Säure nach dem üblichen Verfahren in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Wir reinigten den Ester durch Destillation im Vakuum; er geht unter einem Druck von 20 mm bei 216° (unkorr.) über. Aus 26 g Säure erhielten wir nach dreimaliger Destillation 14 g reinen Ester.

0.2228 g Sbst.: 0.5378 g CO_2 , 0.1389 g H_2O .

$C_6H_5(OCH_3)_2.CH:CH.COOC_2H_5$. Ber. C 66.06, H 6.83.

Gef. » 65.83, » 6.97.

Der 2.5-Dimethoxyzimtsäureäthylester ist eine stark lichtbrechende, blau fluoreszierende Flüssigkeit von schwach gelblichgrüner Farbe. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 26° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 1.1357. In Wasser löst er sich kaum; von organischen Lösungsmitteln wird er sehr leicht aufgenommen und bildet mit ihnen bei geringer Konzentration farblose oder nur wenig gefärbte Lösungen, die sich selbst noch bei sehr starken Verdünnungen durch prächtige Fluorescenz auszeichnen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf.

2.5-Dimethoxybenzal-malonsäure, $C_6H_5(OCH_3)_2.CH:C(COOH)_2$.

4 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 3 g Malonsäure und 1.5 ccm Essig werden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die an-

¹⁾ A. Schnell (diese Berichte **17**, 1387 [1884]) gibt den Schmp. zu 143° an.

fänglich homogene und flüssige Masse beginnt nach etwa 4 Stunden Krystalle auszuscheiden. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, der Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung geschah durch Auflösen in Aceton, Kochen mit Tierkohle und Ausfällen mit Chloroform. Das so erhaltene Präparat wurde zur Entfernung der letzten Spuren des Aldehyds noch mit Chloroform ausgekocht, worin es auch in der Hitze sehr schwer löslich ist. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton wurden dann klare, prismatische Krystalle von gelber Farbe erhalten, die bei 188° unter Zersetzung, wahrscheinlich unter Kohlensäureabspaltung, schmelzen.

0.2113 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

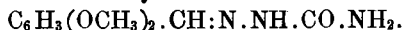
C₆H₃(OCH₃)₂.CH:C(COOH)₂. Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 57.23, » 4.74.

Die 2.5-Dimethoxymalonsäure löst sich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin kaum oder nur sehr schwer; in Aceton ist sie viel leichter löslich, noch leichter in Alkohol und in Eisessig. Die Lösungen sind mehr oder weniger stark gelb gefärbt.

Die feste Substanz fluoresciert, wie hinter der Blauscheibe sehr schön zu sehen ist, kräftig grüngelb. Die Lösungen fluorescieren ebenfalls, aber nur schwach, und zwar in Farben, die etwas grün-resp. gelbstichiger sind als die der entsprechenden Lösungen der Dimethoxyzimsäure (Blauscheibe). Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist völlig farblos und weist im Sonnenlicht eine blaue Fluoreszenz auf. Die gelbe alkoholische Lösung der Säure fluoresciert im Tageslicht blau; auf Zusatz von Alkali verschwindet die Farbe, und die Fluoreszenz wird violett. Dieses Verhalten der Säure ist in voller Übereinstimmung mit den in der vorangehenden Arbeit dargelegten Anschauungen.

2.5-Dimethoxy-benzalsemicarbazon,



Eine aus 13 g Hydrazinsulfat nach der Vorschrift von Thiele und Stange¹⁾ hergestellte Lösung von Semicarbazid wurde mit einer Lösung von 5 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd in wenig Äther kräftig geschüttelt, der entstehende weiße Niederschlag abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Zur Analyse wurde ein dreimal krystallisiertes Präparat benutzt.

0.1280 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 748 mm).

C₆H₃(OCH₃)₂.CH:N.NH.CO.NH₂. Ber. N 18.87. Gef. N 18.68.

Das 2.5-Dimethoxybenzalsemicarbazon bildet beim langsamen Auskrystallisieren sehr lange und feine Krystallnadeln von rein weißer

¹⁾ Diese Berichte **27**, 32 [1894].

Farbe, die sich papierähnlich verfilzen und bei 208° schmelzen. In Äther und kaltem Alkohol ist die Substanz fast unlöslich; in heißem Alkohol löst sie sich dagegen verhältnismäßig leicht auf. Die alkoholische Lösung fluoresciert sowohl in der Kälte wie in der Wärme mit violetter Farbe. Auch in Eisessig, in welchem sich die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löst, herrscht violette Fluorescenz. Unseres Wissens ist die vorliegende Verbindung das erste, nur einen einzigen Benzolring enthaltende Semicarbazon, dessen Fluorescenz so ausgeprägt ist, daß man sie schon ohne besondere Hilfsmittel ohne weiteres sehen kann.

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-dibenzalazin,
 $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$.

Da der 2.5-Dimethoxybenzaldehyd nur sehr langsam mit Wasserdampf übergeht, so fallen bei seiner Herstellung sehr große Mengen eines wäßrigen Destillats an, das noch erhebliche Quantitäten des Aldehyds enthält. Um diese zu verwerten, ist es am zweckmäßigsten, den Aldehyd in das entsprechende Benzalazin überzuführen. Man gibt zu den Destillaten, nachdem man sie filtriert hat, so lange von einer wäßrigen Hydrazinsulfatlösung zu, als trübe Wolken sich bilden. Beim Schütteln oder auch beim längeren Stehen klärt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein Niederschlag ab, der sich leicht absaugen läßt und aus dem gewünschten Azin besteht. Der so erhaltene Körper wird aus Alkohol, einmal mit Tierkohle, dann noch zweimal ohne solche, umkrystallisiert und auf diese Weise in Form glänzender gelber Nadelchen vom Schmp. 160° gewonnen.

0.1549 g Subst.: 12.35 ccm N (21° , 742 mm).

$C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Ber. N 8.55. Gef. N 8.71.

Das Tetramethoxybenzalazin ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem Alkohol, sowie in Äther leichter löslich. Wird es in einem Röhrchen ziemlich hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verpufft es mit leichtem Knall.

Mit Säuren bildet der Körper sehr leicht rote Salze, die hinter der Blauscheibe rot fluorescieren. Diese Salze, sowie diejenigen anderer Azine werden gegenwärtig vom Standpunkt der Fluorescenztheorie aus genauer untersucht.

2.5-Dimethoxybenzal-anilin, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$.

20 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd wurden mit 20 g Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, wobei beide Substanzen sehr rasch unter Wasserabspaltung in normaler Weise reagierten. Da das Produkt nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde es zwecks Reinigung einer Vakuumdestillation unterworfen. Es ging unter einem Druck von 20 mm bei 239° (unkorr.) über. Für die Analyse und die optischen Untersuchungen wurde es nachher noch zweimal destilliert.

0.2274 g Sbst.: 0.6204 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 746 mm).

C₆H₃(OCH₃)₂. CH:N.C₆H₅. Ber. C 74.64, H 6.27, N 5.82.

Gef. » 74.42, » 6.41, » 5.79.

Das 2.5-Dimethoxybenzalanilin ist ein stark lichtbrechendes, dickes, gelbes Öl, dessen spez. Gewicht sich bei 23.5° zu 1.1422, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, ergab. In Wasser ist es nicht, in den organischen Lösungsmitteln dagegen ziemlich leicht löslich. Bei dem Körper selbst wie auch bei seinen Lösungen konnte weder im Sonnenlicht, noch hinter der Blauscheibe eine Fluorescenz beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu zeigen die Salze, die leicht mit konzentrierten Mineralsäuren entstehen und intensiv gelb sind, eine hinter der Blauscheibe noch auf größere Entfernungen gut sichtbare prächtige gelbe Fluorescenz. Diese Tatsachen sind von Bedeutung für die Fluorescenztheorie und gelangen in einer späteren Arbeit zur ausführlichen Diskussion.

320. Hugo Kauffmann und Karl Burr: Über das 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-stilben.

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Das 2.5-2'.5'-Tetramethoxystilben, das aus theoretischen Gründen sich besonders stark durch Fluorescenz auszeichnen sollte und daher einen Prüfstein der Theorie bildet, haben wir nach dem von Elbs zur Gewinnung von Stilbenderivaten ausgearbeiteten Verfahren¹⁾ dargestellt. Wir kondensierten Hydrochinondimethyläther mit Chloral und unterwarfen das Kondensationsprodukt der Reduktion mit Zinkstaub. Anfänglich legten sich unseren Bemühungen Schwierigkeiten in den Weg, da zunächst die Kondensation nicht immer glatt verlief und ferner bei der Reduktion unerquickliche Schmierer entstanden, aus denen nichts zu isolieren war. Bei der Kondensation ist der Hauptübelstand, wie wir bald erkannten, der, daß der Hydrochinondimethyläther sich zu leicht sulfuriert und sich so der gewünschten Reaktion entzieht; infolgedessen entstehen wasserlösliche Produkte. Durch geeignete Verdünnung und starke Abkühlung konnten wir diesem Übelstand abhelfen. Die zweite Schwierigkeit behob sich von selbst, als wir nicht mehr, wie dies sonst bei diesem Verfahren oft geschieht, das rohe, sondern das durch mehrfache Krystallisation ge-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 44.