

äthylester-dibromid nach den Angaben von Leighton<sup>1)</sup>. Sdp. 98° (18 mm) [c = 0.1 d = 10—1 mm, c = 0.01 d = 10—10—1 mm, c = 0.01 d = 10—2 mm].

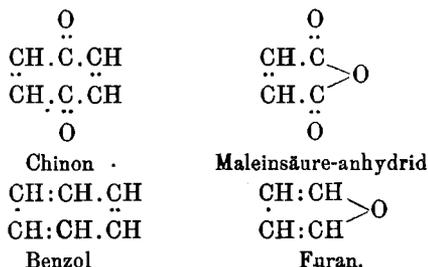
β-Äthoxy-zimtsäure, durch Verseifen des Äthylesters dargestellt. Schmp. 164°. Die Konstruktion der Kurve geschah mittels folgender Messungen: [c = 0.02 d = 10—1 mm, c = 0.002 d = 10—0.5 mm].

Über die Absorption der Salze des Benzoyl-essigesters wird demnächst ausführlich berichtet.

## 172. Paul Pfeiffer und Theodor Böttler: Die chinoiden Natur des Maleinsäure-anhydrids.

(Eingegangen am 10. August 1918.)

Maleinsäure-anhydrid steht in ähnlicher struktureller Beziehung zum Furan, wie Chinon zum Benzol:



Wir müssen demnach Maleinsäure-anhydrid seiner Konstitution nach als das Chinon des Furans betrachten. Die vorliegende Arbeit gilt nun dem Nachweis, daß die zunächst rein formale Parallele zwischen Maleinsäure-anhydrid und Chinon auch in den Eigenschaften der beiden Verbindungen besteht, daß mit anderen Worten Maleinsäure-anhydrid chinoiden Charakter besitzt.

Unsere Untersuchung schließt sich eng an die Arbeiten<sup>2)</sup> von P. Pfeiffer über die Konstitution der Chinhydrone an; ihre direkte Entstehung verdankt sie einer Angabe von Pratt und Perkins<sup>3)</sup>, daß bei der Bildung von Amidsäuren aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und aromatischen Aminen farbige Zwischenprodukte auftreten.

<sup>1)</sup> Am. 20, 136 [1898]. Den Schmelzpunkt des Zimtsäure-äthylester-dibromids fand ich bei 78° (Leighton 67—68°).

<sup>2)</sup> A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1916].

<sup>3)</sup> C. 1918, I 713.

## 1. Die Chinhydron-Farben der Verbindungen der Maleinsäure-anhydrid-Reihe und ihre Gesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup>.

Eine besonders charakteristische Eigenschaft der Chinone ist ihre Fähigkeit, Chinhydron zu geben, das heißt, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Aminen, Phenolen und Phenoläthern zu mehr oder weniger tieffarbigem Molekülverbindungen zu vereinigen. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Chinone ganz wesentlich von den meisten sonstigen Carbonylverbindungen, auch von denen der Dibenzal-aceton-Reihe. Wie verhält sich nun Maleinsäure-anhydrid gegen die genannten Reagenzien?

In Benzol, Toluol und *m*-Xylol löst sich Maleinsäure-anhydrid, eine bekanntlich völlig farblose Verbindung, ohne jede Farbenreaktion auf; hingegen sind die Schmelzen mit Tetramethyl-benzol (Durol), Hexamethyl-benzol und Naphthalin schön grünstichig gelb gefärbt; sie alle erstarren beim Erkalten zu farblosen Krystallgemischen, ein Zeichen, daß die gelbe Farbe nicht etwa von einer Zersetzung des Anhydrids herrührt. Mit geschmolzenem Hexamethylstilben-(2.4.5.2'.4'.5') gibt Maleinsäure-anhydrid sogar eine orangegelbe bis rein orange, beim Erkalten hellgelb erstarrende Lösung. Den Kohlenwasserstoffen Durol und Naphthalin stellt sich ganz der *o*-Kresol-methyläther an die Seite; die Lösung des Anhydrids in diesem Äther ist ebenfalls grünstichig gelb gefärbt. Schön orangefarben ist die Lösung des Anhydrids in geschmolzenem Hydrochinon. Gibt man zu einer Lösung von Hydrochinon in Toluol etwas Maleinsäure-anhydrid, so tritt auch unter diesen Bedingungen eine charakteristische Färbung auf; die Lösung erscheint sofort tief gelb. Die schönste Farbenreaktion aber gibt das Anhydrid mit Dimethyl-anilin; das farblose Anhydrid löst sich in diesem farblosen Reagens mit tief orangeroter Farbe; beim Verdunsten einer konzentrierten Lösung des Anhydrids in Dimethyl-anilin krystallisiert wieder unverändertes Anhydrid aus.

Diese Reaktionen des Maleinsäure-anhydrids mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen erinnern uns lebhaft an die Chinhydron-Reaktionen der Chinone. Wollen wir aber einwandfrei beide Erscheinungen parallelisieren, die Farbenreaktionen des Maleinsäure-anhydrids also als typische Chinhydron-Reaktionen auffassen, so ist es unbedingt erforderlich, daß wir all die Gesetzmäßigkeiten, die uns

<sup>1)</sup> Die Farbenangaben beziehen sich fast immer auf Lösungen von 0.08—0.05 g Subst. auf 1 ccm Flüssigkeit; die einzelnen Verbindungen wurden im allgemeinen nach den Angaben der Literatur dargestellt und sorgfältig durch Krystallisation resp. Destillation gereinigt.

von den Chinhydronen her bekannt sind, bei den farbigen Molekülverbindungen des Maleinsäure-anhydrids und seiner Verwandten wiederfinden.

In seiner letzten Arbeit über Chinhydrone<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß Methylierung im Chinonmolekül eine hypsochrome Wirkung auf die Chinhydrongfarben ausübt. Genau die gleiche Wirkung beobachten wir beim Übergang vom Maleinsäure-anhydrid zum Citraconsäure-anhydrid,  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{O}.$

Die Lösung des Citraconsäure-anhydrids in Durol ist ganz farblos, seine Lösung in *o*-Kresolmethyl-äther schwach gelblich gefärbt, während die entsprechenden Lösungen des Maleinsäure-anhydrids eine grünstichig gelbe Farbe besitzen. Mit Dimethyl-anilin gibt Citraconsäure-anhydrid eine schön orangefarbene Lösung, die aber weniger tiefartig als die entsprechende Lösung des Maleinsäure-anhydrids ist, auch im Gegensatz zum orangegelben Ablauf der letzteren einen grünstichig gelben Ablauf zeigt. Wird die orangefarbene Lösung des Citraconsäure-anhydrids vorsichtig erwärmt, so hinterbleibt fast farbloses Anhydrid, so daß es sich auch hier um die Bildung einer farbigen Molekülverbindung und nicht etwa um Zersetzungserscheinungen handelt<sup>2)</sup>.

Weiterhin wissen wir von der Chinhydron-Chemie her, daß Methylierung in der benzoiden Komponente farbvertiefend wirkt. Auch in dieser Beziehung tritt der Chinhydron-Charakter der Molekülverbindungen unserer Anhydride klar hervor. Schon das oben erwähnte Verhalten von Maleinsäure-anhydrid gegen Benzol, Toluol und Xylol einerseits, gegen Durol und Hexamethyl-benzol andererseits weist auf eine solche Gesetzmäßigkeit hin; ein weiteres Beispiel für ihre Gültigkeit bildet die Tatsache, daß sich Maleinsäure-anhydrid in *o*-Kresol-methyläther grünstichig gelb, in Anisol aber nur schwach gelblich löst. Daß bei unseren Verbindungen dem benzoiden Hydroxyl und der benzoiden Dimethylaminogruppe eine besonders stark farbvertiefende Wirkung zukommt (siehe die Angaben weiter oben), steht ebenfalls in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der Chinhydrone.

Eine weitere Parallele zwischen Maleinsäure-anhydrid und Chinon finden wir in dem Einfluß, den ein *ortho*-kondensierter Benzolkern auf die Farbenercheinungen ausübt. Ein Vergleich der Farben-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, l. c.

<sup>2)</sup> Beim Schütteln der orangefarbenen Lösung mit wäßrigem Alkali tritt ebenfalls Entfärbung ein.

reaktionen von  $\alpha$ -Naphthochinon und Chinon zeigt, daß der *ortho*-kondensierte Benzolkern in der Chinonreihe ausgesprochen hypsochrom wirkt. Während sich Chinon in *o*-Kresol-methyläther und Durol mit orangegelber, in Dimethyl-anilin mit undurchsichtig violetter Farbe löst, sind die entsprechenden Lösungen von Naphthochinon in Kresol-methyläther und Durol nur grünstichig gelb, in Dimethyl-anilin nur undurchsichtig braunorange gefärbt. Und nun parallel damit der Vergleich von Phthalsäure-anhydrid und Maleinsäure-anhydrid. Den grünstichig gelben Lösungen des Maleinsäure-anhydrids in Durol und Kresol-methyläther stellen sich die farblosen Lösungen des Phthalsäure-anhydrids in den gleichen Reagenzien an die Seite; der orangefarbenen Lösung des Maleinsäure-anhydrids in Hydrochinon, der orangeroten in Dimethyl-anilin entspricht eine gelbe resp. tief gelb-orange Lösung des Phthalsäure-anhydrids in diesen Flüssigkeiten.

Besonders charakteristisch für die Chinhydrone ist die starke Vertiefung ihrer Farbe durch Halogenisierung der chinoiden Komponente. Daß auch diese Gesetzmäßigkeit bei den Anhydridfarben wiederkehrt, zeigt die folgende kleine Tabelle, in der die Farben entsprechender Lösungen von Maleinsäure-anhydrid und Brommaleinsäure-anhydrid miteinander verglichen werden:

	Durol	Hydrochinon	Dimethyl-anilin
Maleinsäure-anhydrid	grünstichig gelb	tief orangerot	tief orangerot, orangegelber Ablauf
Brommaleinsäure-anhydrid	tief grünstichig gelb	tief blutrot	undurchsichtig blutrot, rotoranger Ablauf

Dibrommaleinsäure-anhydrid schließt sich ganz dem Monobrommaleinsäure-anhydrid an; seine Dimethyl-anilin-Lösung ist noch tiefer farbig (bordeauxrot) als die des Monobromkörpers.

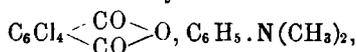
Nach diesen Resultaten war zu erwarten, daß die Chlorierung von Phthalsäure-anhydrid ebenfalls eine erhebliche Vertiefung der Lösungsfarben bewirken würde. Ein Vergleich der Lösungsfarben von Phthalsäure-anhydrid und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid zeigt diese Farbvertiefung sehr schön:

	Durol	Kresol-methyl-äther	Dimethyl-anilin
Phthalsäure-anhydrid	farblos	farblos	gelborange
Tetrachlorphthalsäure-anhydrid	grünstichig gelb	grünstichig gelb	tief braunrot

Fassen wir nunmehr die einzelnen Gesetzmäßigkeiten tabellarisch zusammen, so ergibt sich das folgende Bild, welches die nahen Beziehungen zwischen den Chinhydrone-Farben und den Farben unserer Anhydridlösungen scharf hervortreten läßt:

	Veränderung der chinoiden resp. Anhydrid-Komponente			Einführung von CH <sub>3</sub> , OR, NR <sub>2</sub> in die benzoide Komponente
	<i>ortho</i> -Kondensation	Methylierung	Halogenisierung	
Chinon	Farberhöhung	Farberhöhung	Farbvertiefung	Farbvertiefung
Maleinsäure-anhydrid	Farberhöhung	Farberhöhung	Farbvertiefung	Farbvertiefung

Wir haben uns nach diesen mehr qualitativen Versuchen bemüht, einige Chinhydrone der Maleinsäure-anhydrid-Reihe in fester, krystallisierter Form darzustellen. Unsere Versuche, solche Verbindungen beim Maleinsäure-anhydrid selbst und seinen Methyl- und Bromderivaten zu fassen, verliefen bisher ergebnislos. Ein Dimethyl-anilin-Additionsprodukt des Tetrachlorphthalsäure-anhydrids ist schon von Pratt und Perkins<sup>1)</sup> aus der braunroten Lösung des Anhydrids erhalten worden; es bildet rote Krystalle von der Formel



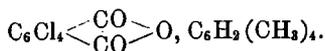
die beim Erhitzen farbloses Anhydrid hinterlassen. Hydrochinon gibt zwar ebenfalls eine tiefarbige (blutrote) Schmelze mit Tetrachlorphthalsäure-anhydrid, die aber fast farblos erstarrt, so daß das Chinhydrone wieder nur in der Lösung beständig ist. Leicht lassen sich aber farbige Verbindungen des Tetrachlorphthalsäure-anhydrids mit Kohlenwasserstoffen isolieren. Im Folgenden seien die Verbindungen des Anhydrids<sup>2)</sup> mit Durol und Hexamethylstilben beschrieben.

Zur Darstellung einer Verbindung des Anhydrids mit Durol wurde eine gemeinschaftliche heiße-Eisessiglösung von 0.6 g Anhydrid und 1 g Durol (sie ist gelb gefärbt) langsam abgekühlt. Es krystallisierten schöne, durchsichtige, zentimeterlange Nadeln von hellgelber Farbe aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet wurden. Sie halten sich im Exsiccator tagelang unverändert; beim Erhitzen verwittern sie zu einem weißen Pulver des Anhydrids.

<sup>1)</sup> l. c.

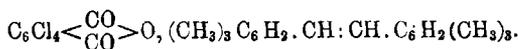
<sup>2)</sup> Tetrachlor-phthalsäure wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Leitung der Höchster Farbwerke zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

0.1523 g Sbst. verloren bei 90—100° 0.0482 g an Gewicht. Molekulares Verhältnis Anhydrid zu Durol = 1 : 1.01. Die Formel des Additionsproduktes ist also:



Das Additionsprodukt von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid an Hexamethylstilben krystallisiert beim Abkühlen einer heißen Eisessiglösung von 1 g Anhydrid und 0.6 g Hexamethylstilben in schönen, orangefarbenen, glänzenden Blättchen; sie werden der Flüssigkeit entnommen, bevor diese noch völlig erkaltet ist, und dann auf Ton neben Natronkalk getrocknet. Die Krystalle sind luftbeständig und schmelzen glatt bei 183—184° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit; werden sie schwach mit wäßrigem Kali erwärmt, so tritt Entfärbung unter Abscheidung von farblosen Blättchen ein.

0.0367 g Sbst.: 0.0386 g AgCl.



Ber. Cl 25.82. Gef. Cl 26.02.

Auf Grund der geschilderten Tatsachen unterliegt es keinem Zweifel mehr, daß die Säure-anhydride vom Typus des Maleinsäure-anhydrids die charakteristische Eigenschaft besitzen, Chinhydrone zu geben, daß sie mit anderen Worten — in dieser Beziehung wenigstens — chinoiden Charakter haben. Damit ist aber die isolierte Stellung, die bisher den Chinonen unter den Carbonylverbindungen zukam, behoben, und gezeigt, daß aliphatische Verbindungen existieren, die den Chinonen außerordentlich nahe stehen. Daß diese aliphatischen Verbindungen gerade ungesättigte Säure-anhydride sind, ist wohl das Überraschendste an unserem Befund, wird aber einigermaßen verständlich, wenn wir uns an die zu Beginn der Abhandlung erörterte strukturelle Parallele zwischen Chinon und Maleinsäure-anhydrid erinnern.

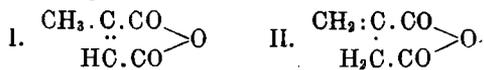
Wir wollen nun untersuchen, inwieweit diese strukturelle Analogie Grundbedingung für das Auftreten des chinoiden Charakters ist.

## 2. Der Einfluß einer strukturellen Änderung des Maleinsäure-anhydrid-Typus auf die Chinhydrone-Farben.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Reduktion der Äthylenlücke den chinoiden Charakter des Maleinsäure-anhydrids aufhebt. Bernsteinsäure-anhydrid löst sich in allen oben genannten Reagenzien vollständig farblos.

Wie gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn wir in den Anhydriden vom Typus des Maleinsäure-anhydrids die cyclische Doppel-

bindung durch eine semicyclische ersetzen, wenn wir also im einfachsten Falle vom Citraconsäure-anhydrid (I) zum Itaconsäure-anhydrid (II) übergehen?



Es wurde erwartet, daß die Farbenreaktionen des Itaconsäure-anhydrids stark hinter denen des isömeren, dem Chinon in seiner Konstitution ja viel näher stehenden Citraconsäure-anhydrids zurücktreten würden. Das Resultat der Untersuchung entsprach unserer Vermutung, führte aber darüber hinaus zur Auffindung einer interessanten Umlagerungsreaktion.

In Durol und Kresol-methyläther löst sich Itaconsäure-anhydrid, im Gegensatz zum isomeren Citraconsäure-anhydrid, ganz farblos; die Schmelze mit Hydrochinon ist nur hellgelb gefärbt. Auch die Lösung in Dimethyl-anilin zeigt zunächst nur eine lichtgelbe Farbe; aber schon nach wenigen Sekunden ist die Farbe tiefer geworden: die Lösung färbt sich bald grünstichig gelb, dann goldgelb, orange-gelb, orange und schließlich schön rotorange (0.03 g Sbst. in  $\frac{1}{2}$  ccm Flüssigkeit). Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Reaktion in stark 1 Stunde beendet, bei schwachem Erwärmen bedarf es zur Hervor-rufung der rotorangen Farbe nur weniger Sekunden. Vergleicht man nun die rotorange gewordene Itaconsäure-anhydrid-Lösung mit einer gleich konzentrierten, von Anfang an rotorange-farbenen Lösung des Citraconsäure-anhydrids, so lassen sich mit bloßem Auge keine Unterschiede erkennen. Die nahe liegende Annahme, daß sich Itacon-säure-anhydrid in Dimethyl-anilin-Lösung allmählich zum Citra-consäure-anhydrid isomerisiert, ließ sich leicht bestätigen. Schüttelt man die rotorange gewordene Lösung des Itaconsäure-anhy-drids bis zum Verschwinden der Farbe mit wäßrigem Alkali, äthert aus, säuert die Lösung an und äthert wiederum aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des ätherischen Auszugs reine Citraconsäure.

Da Itaconsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig ist und sich nach den vorliegenden Angaben erst bei der Destillation in das isomere Citraconsäure-anhydrid umwandelt, so liegt eine ausgesprochen katalytische Wirkung des Dimethyl-anilins vor. Besonders interessant ist diese Umlagerungsreaktion wohl des-halb, weil sich hier die Wanderung eines Wasserstoff-Atoms mit bloßem Auge optisch verfolgen läßt. Ob Dimethyl-anilin ganz allge-mein Anhydride mit semicyclischer in solche mit cyclischer Doppel-bindung umlagert, kann nur die weitere Untersuchung zeigen.

Es wurde nun die Frage geprüft, welchen Einfluß die Ring-öffnung der Anhydride, also ihr Übergang in Verbindungen des

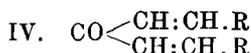
Typus  $R.CO.CH:CH.CO.R$  auf die Chinhydron-Farben ausübt. Geht man von den Anhydriden zu den offenen Säuren und deren Ester über, so verschwindet die »chinoide« Natur weitgehend. Während z. B. eine Xylollösung von Maleinsäure-anhydrid durch Hexamethylstilben grünstichig gelb gefärbt wird, bleibt die Xylollösung der freien Maleinsäure auf Zusatz des Kohlenwasserstoffs vollständig farblos. Mit Dimethyl-anilin geben Maleinsäure und Dibrom-maleinsäure nur hellgelbe resp. fast farblose Lösungen. Daß sich Dibrom-maleinsäure in geschmolzenem Durol und heißem Kresol-methyläther farbig löst, ist wohl auf Anhydridbildung zurückzuführen.

Fumarsäure-methylester und Tetrachlorphthalsäure-methylester geben mit Durol und Kresol-methyläther ganz farblose Lösungen; ihre Dimethyl-anilin-Lösungen sind zwar grünstichig gelb gefärbt, aber in ihrer Farbe mit der tief orangeroten resp. tief braunroten Dimethyl-anilin-Lösung des Maleinsäure-anhydrids und Tetrachlorphthalsäure-anhydrids nicht zu vergleichen.

Auch die Mucobromsäure,  $HOOC.CBr:CBr.CHO$ , zeigt im Gegensatz zum Dibrommaleinsäure-anhydrid kaum chinoiden Charakter. Ihre Lösungen in Durol und Kresol-methyläther sind wieder farblos; die Lösung in Dimethyl-anilin ist nur gelb gefärbt. Ausgeprägter ist die chinoide Natur des Dibenzoyl-äthylens,  $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5$  (untersucht wurde die *trans*-Form); dieses Keton gibt mit Dimethyl-anilin eine orangegelbe Lösung mit lichtgelbem Ablauf, deren Farbe hinter der einer entsprechenden Lösung des Maleinsäure-anhydrids, die tief orangerot gefärbt ist und einen orangestichig gelben Ablauf besitzt, allerdings immer noch weit zurückbleibt.

Wir sehen also, daß der chinoide Charakter des Maleinsäure-anhydrids im wesentlichen durch die nahen konstitutionellen Beziehungen dieser Verbindung zum Chinon bedingt wird. Vor allem tritt die Bedeutung der zwischen zwei Carbonylen befindlichen Äthylenlücke, wie auch die Wichtigkeit des Ringschlusses scharf hervor. Die Sauerstoffbrücke im Maleinsäure-anhydrid muß einen ganz wesentlichen Einfluß auf den energetischen Zustand der Verbindung ausüben.

Viel weniger nahe als Maleinsäure-anhydrid stehen dem Chinon  $\gamma$ -Pyrone (III.) und die Ketone der Dibenzal-aceton-Reihe (IV.).

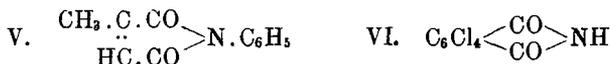


Die  $\gamma$ -Pyrone geben mit den oft genannten Reagenzien überhaupt keine Farbenreaktionen, während die Dibenzal-acetone zwar mit Hy-

drochinon und Dimethyl-anilin Farbvertiefungen zeigen, aber nur von gelb nach orangegeb.

### 3. Die Chinhydron-Farben der Verbindungen der Maleinsäure-imid-Reihe.

Es war zu erwarten, daß sich die Imide vom Typus des Maleinsäure-imids in ihrem Verhalten gegen aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate weitgehend den obigen Säure-anhydriden an die Seite stellen würden. In der Tat wurden mit Citraconanil (V.) und Tetrachlor-phthalimid (VI.) charakteristische Farbenerscheinungen



erhalten, die aber, wie aus den nachstehenden Daten hervorgeht, hinter denen des Citraconsäure-anhydrids und Tetrachlorphthalsäure-anhydrids an Farbtiefe zurückbleiben.

Citraconanil gibt mit Kresol-methyläther eine blaß gelbliche, mit Durol eine etwas tiefer grünstichig gelbe Lösung. Die Lösungen des Anils in geschmolzenem Hydrochinon und in Dimethyl-anilin sind orangegeb gefärbt; Anilin löst das Anil mit tief grünstichig gelber Farbe. Ähnlich verhält sich Tetrachlor-phthalimid. Seine Lösungen in Durol und Kresol-methyläther besitzen eine grünstichig gelbe Farbe; die Lösung in Hexamethyl-stilben ist orangegeb, die in Dimethyl-anilin schön rotorange gefärbt. Feste Additionsprodukte ließen sich nicht isolieren.

Wir kennen nunmehr 3 chinoide Verbindungen, die sich auf Pyrrol zurückführen lassen. Außer dem Maleinsäure-imid sind noch die beiden Verbindungen



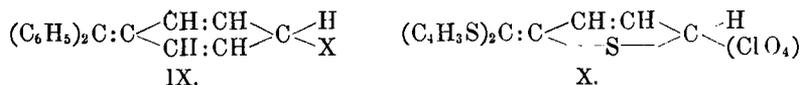
als chinoide Derivate des Pyrrols zu betrachten. Ein Benzol-ortho-Kondensationsprodukt der Verbindung VII ist das bekannte Isatin<sup>1)</sup>; von der Verbindung VIII leiten sich die Isatogene ab, deren chinoide Natur vor kurzem eingehend bewiesen wurde<sup>2)</sup>.

Den Nachweis der chinoiden Natur des Maleinsäure-anhydrids und seiner Verwandten wollen wir noch dazu benutzen, eine Schlußfolgerung von Schlenk<sup>3)</sup> über die Konstitution der farbigen Triaryl-methyl- und Trithienyl-methyl-Salze näher zu beleuchten.

<sup>1)</sup> Isatin löst sich z. B. in Eisessig orangegeb, in Dimethyl-anilin und Hydrochinon aber tief orangerot.

<sup>2)</sup> Paul Pfeiffer, A. 411, 72 [1916].    <sup>3)</sup> B. 48, 676 [1915].

Schlenk hat vor kurzem gefunden, daß das Trithienylmethylperchlorat,  $[(C_4H_3S)_3C](ClO_4)$ , ausgesprochen farbig ist; es bildet gelbbraune Krystalle mit blauem Oberflächenschimmer. Von der Ansicht ausgehend, daß eine chinoide Umlagerung in diesem Falle nicht möglich ist, zieht er den Schluß, daß sein Perchlorat nach der einfachen Formel  $(C_4H_3S)_3C \cdot (ClO_4)$  konstituiert sei. Damit ist für ihn bewiesen, daß auch den analog zusammengesetzten, farbigen Triphenylmethylsalzen die benzoide Formel  $(C_6H_5)_3C \cdot X$  und nicht etwa, wie vielfach angenommen wird, die chinoide Formel IX zukommt. Auf Grund der oben mitgeteilten Tatsachen läßt sich aber für das Trithienylmethylperchlorat zwanglos die chinoide Formel X konstruieren,



so daß die Schlenkschen Ausführungen an Beweiskraft verlieren. Trotzdem bin ich aber mit Schlenk der Ansicht, daß kein Grund vorliegt, für die Triarylmethyl- und Trithienylmethyl-Salze chinoide Formeln anzunehmen.

#### 4. Vergleich zwischen Chinhydron-Farben und Halochromie-Erscheinungen.

Von Interesse war noch die Prüfung der Frage, inwieweit Maleinsäure-anhydrid und seine Verwandten außer Chinhydronbildung auch Halochromie-Erscheinungen zeigen. Wir fanden, daß Maleinsäure-anhydrid und Citraconsäure-anhydrid, wie auch Phthalsäure anhydrid und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid weder mit konzentrierter Schwefelsäure, noch mit Trichlor-essigsäure und Zinntetrabromid irgend wie erhebliche Farbenreaktionen geben; die betreffenden Lösungen sind entweder ganz farblos oder nur schwach gelblich gefärbt.

Chinhydronbildung und Halochromie-Erscheinungen geben also durchaus nicht immer parallel. Ja, es läßt sich sogar zeigen, daß vielfach beide Erscheinungen in einem gewissen Gegensatz zueinander stehen.

So haben gerade diejenigen Ketone, wie Dibenzal-aceton, Benzalcinnamyliden-aceton, ihre Methoxyderivate usw., die besonders ausgeprägte Halochromie-Erscheinungen zeigen, nur eine geringe Neigung zur Bildung von Chinhydronen, während wir eben sahen, daß die Verbindungen der Maleinsäure-anhydrid-Reihe zwar charakteristische Chinhydrone, aber keine halochromen Verbindungen geben.

Besonders lehrreich ist in dieser Hinsicht ein Vergleich der beiden substituierten Chinone: Dichlor-chinon und Tetramethyl-chinon (Durochinon). Während sich Dichlor-chinon tiefblau in Dimethyl-

anilin und orangerot in Kresol-methyläther löst, sind die Lösungen von Durochinon in diesen Reagenzien nur blutrot resp. grünstichig gelb gefärbt. Im Gegensatz nun dazu besitzt die Schwefelsäure-Lösung des Dichlor-chinons nur eine grünstichig gelbe, die Schwefelsäure-Lösung des Durochinons aber eine tief blutrote Farbe. Dasjenige Chinonderivat also, das die tiefsten Chinhydron-Farben gibt, zeigt relativ geringe Halochromie-Erscheinungen und umgekehrt.

Wir kommen so zu dem Resultat, daß sich die Carbonyle der typischen Chinhydronbildner und die Carbonyle der typischen Erzeuger halochromer Verbindungen in ihrer chemischen Natur wesentlich von einander unterscheiden. Auf die Ursache dieses Unterschieds einzugehen, wäre noch verfrüht.

Rostock, Chem. Institut der Universität, im August 1918.

### 173. Adolf Sonn: Über $\beta$ -Phenyl-cumarine. (II)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1918.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> zeigte ich, daß sich Aryl-acetonitrile auch mit Phloroglucin<sup>2)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessiglösung der Komponenten glatt zu  $\beta$ -Phenyl-cumarinen kondensieren lassen. Ich bringe hier dafür noch zwei Beispiele.

Der nach der Methode von Hoesch<sup>3)</sup> dargestellte Chloraceto-resorcin dimethyläther (I.) wurde durch Erwärmen mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung in Cyanaceto-resorcin-dimethyläther (II) übergeführt. Die Kondensation dieses Nitrils mit Phloroglucin ergab dann das 2'.4'-Dimethoxy-5.7-dioxy- $\beta$ -phenyl-cumarin (III). Aus Cyanaceto-veratrol und Phloroglucin hatten Bargellini und Forli-Forti nur ein unreines gelbrötliches Produkt erhalten können. An Stelle von Cyanaceto-veratrol kondensierte ich das noch nicht bekannte Cyanaceto-brenzcatechin mit Phloroglucin zu 3'.4'.5.7-Tetraoxy- $\beta$ -phenyl-cumarin (IV.).

#### Chloraceto-resorcin-dimethyläther (I.).

In eine Lösung von 15 g Resorcin dimethyläther und 10 g Chlor-acetonitril in 70 ccm wasserfreiem Äther leitet man nach Zusatz von 10 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid getrockneten Chlor-

<sup>1)</sup> B. 51, 821 [1918].

<sup>2)</sup> Vergl. dagegen G. Bargellini und Forli-Forti, C. 1911, II 1441

<sup>3)</sup> B. 48, 1122 [1915].