

Hrn. Brückner versuchte ich, in den dritten Ring des Malachitgrüns Methoxyle in verschiedenen Stellungen einzuführen, in der Absicht, die basischen und optischen Eigenschaften Variationen zu unterwerfen. Die Arbeit mußte aber leider im Laufe des Krieges abgebrochen werden. Zwei Verfahren führten zu den gewünschten Substanzen. Nach dem einen wirkt man mit Magnesium-halogenarylen auf Michlersches Keton ein; wir erhielten so mit Magnesiumjodresorcindimethyläther das 2".4"-Dimethoxy-malachitgrün. Das andere, kürzere Verfahren besteht darin, daß man das Michlersche Keton mit überschüssigem Phosphoroxychlorid umsetzt, in das entstandene Keto-chlorid Resorcindimethyläther und Aluminiumchlorid einträgt und dann erwärmt. Die Hinzufügung des Aluminiumchlorids ist wesentlich und stellt eine Neuerung dar, welche die Gewinnung auch anderer methoxylierter Malachitgrüne ermöglicht. Ich hoffe, diese Versuche bald wieder fortsetzen zu können.

Das 4.4'-Tetramethyldiamino-2".4"-dimethoxy-triphenylcarbinol ist in reinem Zustande weiß und färbt sich beim Aufbewahren grünlich. Es schmilzt bei 195°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und kann durch Umkrystallisieren aus etwas Ammoniak enthaltendem Alkohol leicht gereinigt werden. In verdünnter Essigsäure löst es sich mit allmählich stärker werdender blaugrüner Farbe; nicht zu verdünnte Lösungen sehen in der Durchsicht violett aus. Die Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist rot; beim starken Verdünnen oder auf Zusatz von Natriumacetat färbt sie sich blaugrün. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist orange.

157. Hugo Kauffmann: Ableitung von Valenzgesetzen: Prinzipien kationischer Valenzteile.

(Eingegangen am 30. April 1919.)

1. Halochromie-Erscheinungen sind nach zwei Richtungen hin zu untersuchen. Einerseits ist die Ursache der Salznatur, andererseits der Ursprung der Farbe aufzuklären. Der Salzcharakter, gemessen durch die Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse, folgt, wie Baeyer und Villiger¹⁾ zuerst darlegten, bestimmten verhältnismäßig einfachen Regeln, welche kurz als Basizitätsgesetz bezeichnet worden sind. Die Regeln, welchen die Farbe folgt, sind bis jetzt ihrem Wesen nach noch nicht erkannt. Bald läuft die Farbvertiefung

¹⁾ B. 35, 3019 [1902].

anscheinend der Basizität parallel, bald ist auch das Gegenteil der Fall.

Unter den von Kieser und mir¹⁾ studierten Triphenyl-carbinolen finden sich mehrere sehr drastische Belege für das Gegenteil. Das 2.4-Dimethoxyderivat ist rd. 10-mal stärker basisch als das 2.5-Derivat; trotzdem ist die Farbe der Halochromie in Schwefelsäure beim ersteren nur rot, beim letzteren jedoch bereits blaugrün. Ein anderes schönes Beispiel ist das 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxyderivat, das so enorm basisch ist, daß es schon mit sehr verdünnter Essigsäure ein Salz bildet, und daß seine Salze Farbstoffe sind. Die Halochromie desselben ist rot, während die des isomeren 2.5.2'.5'.2''.5''-Derivats, obwohl dieses immer noch 5-mal schwächer basisch als das einfache 2.4-Derivat ist, viel vertiefter farbig, nämlich blau ist.

Der basische Charakter der methoxylierten Triphenyl-carbinole befolgt nach unseren Befunden die Regel, daß die 2.4-Stellung der Methoxye stärker basisch macht als die 3.4-Stellung, und daß die 2.5-Stellung weit hindreïn hinkt. Das Resorcin-Derivat nimmt also einen bevorzugten Rang ein.

Die Farbe der Salze dieser Triphenyl-carbinole zeigt etwas ganz anderes. Von den Dimethoxyderivaten hat die 2.5-Verbindung die vertiefteste Farbe; sie ist blaugrün. Das 3.4-Derivat ist carmoisinrot und das 2.4-Derivat rot. Ähnlich liegen die Verhältnisse in anderen Beispielen. Bei der Farbe nimmt also das Hydrochinon-Derivat einen bevorzugten Rang ein.

2. Daß die 2.5-Derivate die vertiefteste Farbe zur Schau tragen, beruht nicht auf dem zufälligen Zusammentreffen günstiger Momente, sondern ist die Offenbarung eines allgemeinen Gesetzes, das auch für ganz andersartige Verbindungen und für die verschiedensten Chromophore gilt. Dieses Gesetz ist der Verteilungssatz der Auxochrome, der eine sich weithin bestätigende merkwürdige optische²⁾ Bevorzugung der *para*-Stellung zum Ausdruck bringt: »Zwei Auxochrome vertiefen die Farbe eines Chromogens am stärksten, wenn sie in *para*-Stellung zu einander sitzen.«

Der Satz bezieht sich auf solche Benzolderivate, in denen Auxochrom und Chromophor an ein und demselben Ring haften, und daß er dann für Nitrokörper, Carbonsäureester und andere Stoffe gilt, habe ich gemeinsam mit den HHrn. Prof. Kugel³⁾, Prof. Weißel⁴⁾ Dr. Franck⁵⁾ und anderen Mitarbeitern nachgewiesen. Für den

¹⁾ B. 46, 3788 [1913].

²⁾ In der Fluorescenz und in der Absorption.

³⁾ B. 44, 753, 2386 [1911]. ⁴⁾ A. 393, 1 [1912].

⁵⁾ B. 39, 2722 [1906].

jetzigen Zweck ist es im Hinblick auf das Atomgerüst der Triphenyl-carbinol-Salze vor allen Dingen erforderlich, ihn an solchen Chromophoren sicher zu stellen, die eine Kohlenstoffkette enthalten und sich mit Hilfe dieser an den Kern anheften. Um eventuellen chinoiden Umlagerungen und betainartigen Salzbildungen auszuweichen, wählte ich als Auxochrom wieder das Methoxyl und verglich das Derivat des Hydrochinon-dimethyläthers mit dem des Veratrols und des Resorcindimethyläthers.

Chromophor	2.5-Derivat	3.4-Derivat	2.4-Derivat
CH:CH NO ₂	orangerot	gelb	gelb
CH:C(CH ₃).NO ₂	orange	blaßgelb	gelb
CH:C(C ₆ H ₅).NO ₂	orange	citronengelb	gelb
CH:C(C ₆ H ₅).COOH	blaßgelb	weiß	weiß
CH:C(C ₆ H ₅).CN	gelb	weiß	gelblich
CH:C(CO ₂ C ₂ H ₅).CN	gelb, orange	weiß	grünlichgelb
CH:C(CN).CN	goldgelb	blaßgelb	blaßgelb
CH:C(CN).CO C ₆ H ₅	gelb, orange	strohgelb	gelblich
CH:C < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \rangle$ C ₆ H ₅	ziegelrot	chromgelb	citronengelb

Durchweg ist das 2.5-Derivat von erheblich vertiefterer Farbe, und wo es, wie bei einigen Nitrilen in zwei Formen auftritt, sind beide tiefer farbig als die Isomeren. Die Fluorescenz und die Absorptionsspektren zeigen Regelmäßigkeiten, von denen später die Rede sein wird.

Durch diese Untersuchung ist festgestellt, daß bei der Halochromie der Triphenyl-carbinole Salznatur und Farbe jede ihrem eigenen Gesetz unterworfen ist. Beide Gesetze laufen neben einander her und stehen in keinem Zusammenhang mit einander. Hieraus entspringt die bündige Forderung: »Jede Zustandsformel für die Farbsalze der Triphenylcarbinole muß so beschaffen sein, daß bei Variationen Salznatur und Farbe sich unabhängig von einander verschieben können.«

Keine der bis jetzt aufgestellten Halochromie-Theorien genügt dieser Forderung, und auch die neuen »Konjunktionsformeln« von Hantzsch¹⁾ versagen, und zwar schon deswegen, weil in sie Variationen des Zustandes des dritten Benzolkerns nicht eingehen. Ebenfalls meine eigenen Formeln erfordern eine Revision, die im Nachstehenden erfolgt.

3. Ausgangspunkt bleiben nach wie vor die beiden folgenden Valenzgesetze:

¹⁾ B. 52, 515 [1919].

Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen¹⁾: »Der basische oder saure Charakter verstärkt sich mit wachsender Zerstücklung seines Sitzes.«

Prinzip der verschiebbaren Zustände²⁾: »Die in den Zustandsformeln zu versinnlichenden Valenzabsättigungen besitzen keinen bestimmten unveränderlichen Zahlenwert. Reaktionsfähige Stellen eines Moleküls sind durch große, reaktionsträge durch kleine Schwankungen dieses Wertes gekennzeichnet.«

Während man früher in den farbigen Salzen der Triphenyl-carbinole ein bestimmtes Atom als Träger der Kationen-Eigenschaften ansah, und man sich eigentlich nur darum stritt, welches Atom der Träger sei, hat nach dem Gesetz der Dezentralisation nun eine diametral entgegengesetzte Auffassung Platz zu greifen. Nicht dieses oder jenes Atom ist der alleinige Träger, sondern mehrere Atome sind es, die alle gleichzeitig unmittelbar und aktiv am Kation-Zustand teilnehmen. Die gemeinsam mit Kieser ausgeführten Untersuchungen³⁾ über die basische Funktion des Methoxyls ergaben, daß gerade entgegen der herkömmlichen Anschauung mit zunehmender Zerstücklung des Sitzes der Kationen-Eigenschaften der Kation-Zustand erst recht begünstigt wird.

Um die Ausdrucksweise zu erleichtern, wollen wir die Valenz eines Restes, die sich gegen ein Anion betätigt, als »Kation-Valenz« bezeichnen. Eine Kation-Valenz hat vielleicht manchmal ihren Sitz auf einem einzigen Atom; sie wird sich aber viel häufiger aus einigen oder vielen Valenzteilen zusammensetzen, die ganz verschiedenen, je nachdem sogar ganz verschiedenartigen Atomen angehören. Jeder solcher Valenzteil sei, unabhängig von seiner näheren Beschaffenheit und von seinem Ort im Molekül, »kationischer Valenzteil« genannt. Wir können also aussprechen: »Die Neigung eines Restes, als als Kation aufzutreten, nimmt bei vergleichbaren Verbindungen mit steigender Anzahl kationischer Valenzteile zu.«

Sind in irgend einem einwertigen Kation die Atome A, B, C, D usw. Sitze eines kationischen Valenzteiles und betätigen sich diese Sitze mit den Valenzbeträgen $\beta_a, \beta_b, \beta_c, \beta_d$ usw. gegen das Anion, so gilt angesichts der Einwertigkeit des Kations:

$$\beta_a + \beta_b + \beta_c + \beta_d + \dots = 1.$$

Je größer die Anzahl der β wird, desto begünstigter ist der Kation-Zustand.

4. Da jedes Kation eine positive Ladung repräsentiert, stoßen sich zwei Kation-Valenzen stets ab. Wenn irgendwo zwei Kationen

¹⁾ B. 46, 3801 [1913]. ²⁾ B. 49, 1324 [1916]. ³⁾ B. 46, 3788 [1913].

sich verbinden, so kann hiernach die Bindung zwischen ihnen keinesfalls durch Kation-Valenzen, folglich auch nicht durch kationische Valenzteile, bewerkstelligt sein. Wir haben also als erstes Prinzip: *Kationische Valenzteile sättigen einander nicht ab*¹⁾.

5. Salze und Basen sind reaktionsfähig, und die Reaktionsfähigkeit beruht auf dem Ionen-Zustande, folglich auf der Gegenwart kationischer Valenzteile. Nach dem Prinzip der verschiebbaren Zustände ergibt sich daraus, daß erstens der Zustand des Moleküls leicht verschiebbar sein muß, und daß zweitens die Zustandsverschiebung, soweit das Kation in Betracht hat, in einer Zu- oder Abnahme der einzelnen kationischen Valenzteile ihren Ausdruck findet. Die Zunahme an einer Stelle wird durch die Abnahme an einer anderen ausgeglichen²⁾, d. h. die kationischen Valenzteile stehen im Wettbewerb miteinander.

Die Existenz betainartiger innerer Salze erweist, daß es kationische Valenzteile gibt, die nicht nach außen, sondern noch im eigenen geschlossenen Molekülverband im Valenzausgleich stehen. Wir müssen daher ganz bestimmt damit rechnen, daß in Molekülgebilden, auch wenn sie durchaus keine Kationen sind, dennoch kationische Valenzteile vorhanden sein können. Wir finden solche sich nicht elektrolytisch verratende Valenzteile auf, wenn wir Zustandsverschiebungen ins Auge fassen und an dem für die Variation kationischer Valenzteile soeben als wesentlich Erkannten festhalten. Wir gelangen so zum zweiten Prinzip: *Valenzteile, die mit kationischen im Wettbewerb stehen, sind selbst kationisch.*

6. Eine Aminogruppe wirkt auxochrom, weil die Ammonium-Valenz des Stickstoffs nicht zur Ankettung an den Benzolkern gebraucht wird, sondern Teile zu anderweitigen Valenzausgleichen zur Verfügung stellt³⁾. Diese verfügbaren Teile, eben weil sie der Ammonium-Valenz angehören, sind als kationisch zu bezeichnen. Analoge Betrachtungen gelten für sämtliche Auxochrome⁴⁾, und daher ist auszusprechen: »Auxochrome sind Atomgruppen, welche kationische Valenteile zur Verfügung stellen.«

¹⁾ Valenzlinien, die auf einem kationischen Valenzteil beginnen, enden omit auf irgend einem andersartigen Valenzteil, nie aber auf einem kationischen.

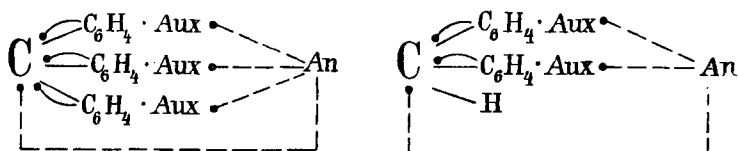
²⁾ Gemäß der Variationsbedingung:

$$\Delta \beta_a + \Delta \beta_b + \Delta \beta_c + \Delta \beta_d + \dots = 0.$$

³⁾ H. Kauffmann, »Die Valenzlehre«, § 200, S. 500.

⁴⁾ siehe auch Abschnitt 8.

Für die graphische Darstellung schlage ich vor, kationische Valenzteile durch verdickte Punkte am Symbol des betreffenden Elements zu kennzeichnen. Wir haben dann für das Krystallviolett und die Farbsalze des Tetramethyldiamino-benzhydrols nachstehende Zustandsformeln¹⁾, in welchen »Aux« das Auxochrom und »An« das Anion bedeutet:



Die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffs ist völlig kationisch zersplittert. Der Valenzteil, der gegen das Anion wirkt, ist eben wegen dieser Wirkung kationisch. Mit ihm sind im Wettbewerb die Valenzteile, die der Zentralkohlenstoff gegen die Benzolringe gemäß den angezeichneten Bögen betätigt; sie sind also gleichfalls kationisch.

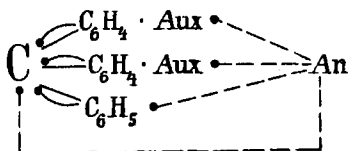
Ursache der Farbe ist Valenzzersplitterung. Die Valenzzersplitterung des Zentralkohlenstoffs ist bei der ersten Substanz, weil ein Ring mehr an ihm hängt, höher als bei der zweiten. Die Farbe der ersten Substanz ist aber dennoch nicht vertiefter; im Gegenteil, sie ist nur violett, während sie bei der zweiten bereits blau ist²⁾. Die Farbvertiefung folgt somit nicht der Valenzzersplitterung des Zentralkohlenstoffs.

Jede Variation am kationischen Valenzteil des Auxochroms hat, wie eine einfache Rechnung zeigt, die gleiche Variation am Zentralkohlenstoff zur Folge. Wäre die Valenzzersplitterung des letzteren die Ursache der Farbe, so müßten Kationenzustand und Farbtiefe einander parallel laufen. Dies widerspricht aber der oben in Abschnitt 2 aufgestellten Forderung, und so ist zu schließen, daß der Zentralkohlenstoff nicht der Sitz der Farbe ist. Damit fällt die von mir früher ausgesprochene gegenteilige Ansicht, und wir gelangen so zum dritten Prinzip kationischer Valenzteile: *Kationische Valenzzersplitterung ruft keine Farbe hervor.*

¹⁾ H. Kauffmann, B. 45, 781 [1912].

²⁾ Nach Formánek liegt beim Triphenylderivat das in Betracht kommende Absorptionsband bei 590.5 $\mu\mu$ und beim Diphenylderivat bei 603.3 $\mu\mu$. Untersuchungen und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektrochemischem Wege, S. 108, 136 [1908].

7. Eines der einfachsten Schulbeispiele ist das Malachitgrün,



bei welchem im dritten Ring nicht ein Auxochrom, sondern ein Ringatom Ort der gegen das Anion wirkenden kationischen Valenzteile ist. Mit der Einführung eines Auxochroms, also wirksamerer kationischer Valenzteile, auch in den dritten Ring (in die *para*-Stellung), erhöhen sich die Kation-Eigenschaften des Kations und wächst zugleich die Valenzzersplitterung des Zentralkohlenstoffs. Es steigt aber nur der basische Charakter, die Farbe verliert sich nicht. Sie hellt sich auf, und aus den Hantzschschen Untersuchungen¹⁾ geht hervor, daß im gleichen Sinne wie $N(CH_3)_2$ auch OCH_3 wirkt.

Die Gültigkeit des Verteilungssates der Auxochrome bei den Salzen der Triphenyl-carbinole beweist, daß der Ursprung der Farbe gleicher Natur wie bei den anderen auxochromhaltigen Benzolderivaten ist. Für die Nitrokörper²⁾ habe ich schon früher gezeigt, daß der Sitz der Farbe das den Chromophor tragende Ringatom ist. Das Gleiche muß für die Triphenyl-carbinol-Salze gelten. Folglich haben die Triphenyl-carbinol-Salze drei Farbzentren, nämlich in jedem Ring dasjenige Kohlenstoffatom, welches den Zentralkohlenstoff verkettet.

Damit sind die Hantzschschen Spektrogramme³⁾ für das sichtbare Gebiet aufgeklärt, und zwar gerade in den Punkten, wo seine Theorie versagt. Im Krystallviolett sind die drei Zentren identischer Natur; man hat nur ein Absorptionsband, dessen Maximum etwa bei $\frac{1}{\lambda} = 1700$ liegt. Im Malachitgrün sind nur zwei der Zentren identisch, und zwar diejenigen mit höherer Valenzzersplitterung; das zugehörige Band liegt bei $\frac{1}{\lambda} = 1600$. Das dritte Zentrum befindet sich im auxochrom-freien Ring und hat daher eine geringere Valenzzersplitterung und ein bei kürzeren Wellen gelegenes Absorptionsband; dieses befindet sich bei $\frac{1}{\lambda} = 2400$. Rechnerisch zeigt man leicht, daß, wenn ein Auxochrom in die *para*-Stellung des dritten Ringes

¹⁾ B. 52, 517 [1919].

²⁾ »Die Valenzlehre«, § 185, S. 457. Ein weiterer Beweis liegt in den Darlegungen des Abschnittes 8.

³⁾ B. 52, 509 [1919].

eintritt, die Valenzzersplitterung des dritten Zentrums zu- und die der beiden anderen Zentren abnimmt, wie es die Spektrogramme verlangen¹⁾.

8. Die Leistungsfähigkeit der dargelegten neuen Prinzipien ist gewaltig. Nur um gegen meine Auffassungen erhobene Einwände zu widerlegen, möchte ich noch kurz zeigen, daß eines der schwierigsten Hauptprobleme der Farbenchemie, nämlich die Inversion der Auxochrome, sich nun einfach erledigt.

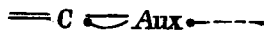
Haftet eine NH_2 -Gruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom, und wendet man auf diese Gruppierung das zweite Prinzip kationischer Valenzteile an, so kommt man zur Formulierung:



Für die Auxochrome OH und ONa entwickelt man leicht die analogen Bilder:



oder allgemein dargestellt:



Doppelt gebundene Kohlenstoffatome, an welchen Auxochrome haften, splittren also kationische Valenzteile ab, und zwar um so stärker, je kräftiger das Auxochrom ist.

Die Carbonsäuren, deren Salze, Ester, Amide usw. erhalten damit folgende Zustandsformeln:



welche die früher von mir aufgestellten Formeln²⁾, zu welchen vor 2 Jahren auch Hantzsch Stellung genommen hat, ergänzen. Er unterlegt mir für die Carbonsäuren die Annahme einer Halbierung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Valenz und weist deshalb die Formeln zurück³⁾. Eine solche Annahme liegt mir völlig fern, denn mit der Festlegung auf den unveränderlichen Valenzbetrag $\frac{1}{2}$ widerspräche sie gründlich dem Prinzip der verschiebbaren Zustände. Selbst wenn beide Sauerstoffatome durchaus gleiche Funktion ausübten, sind die

¹⁾ Auch das Tetramethyldiaminofuchson ist voll vereinbar mit diesen Darlegungen. Vergl. A. Hantzsch, B. 52, 523 [1919].

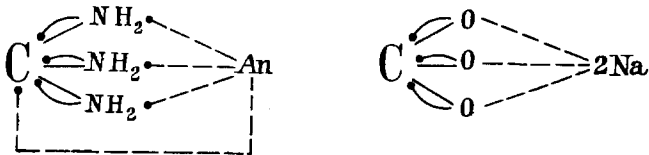
²⁾ »Die Valenzlehre«, § 151, S. 360.

³⁾ B. 50, 1430 [1917].

dauernd Schwankungen unterworfenen, von dem Wasserstoff auslaufenden Valenzlinienbündel ungleich stark.

Wichtig ist, daß die Valenz des Carbonyl-Kohlenstoffs zersplittert ist. Die Splitter sind aber kationisch, und darum tritt keine Farbe auf. Die von einem alleinstehenden Carbonyl¹⁾ bewirkte Absorption liegt im Ultraviolett. Wird das Carbonyl mit einem Auxochrom verkettet, so unterliegt seine Kohlenstoffvalenz einer um so höheren kationischen Zersplitterung, je stärker das Auxochrom ist. Hierdurch sinkt die chromophore Wirksamkeit des Carbonyl-Kohlenstoffs, und die Absorption rückt nach kürzeren Wellen. Mit andern Worten: Es tritt Inversion der Auxochrome ein.

Ist die Kohlenstoffvalenz, ohne daß andere chromophore Gruppen vorhanden sind, sehr stark kationisch zersplittert, dann besteht, wie die Guanidinsalze und die Carbonate:



lehren, auch im Ultraviolett große Durchlässigkeit. In diesen beiden Schulbeispielen, welche man dem Fuchsin und dem Aurin gegenüberstellen kann, kommt das dritte Prinzip kationischer Valenzteile am einfachsten und klarsten zum Durchbruch.

Experimenteller Teil.

Die erforderlichen Substanzen wurden durch Kondensation von Dimethoxy-benzaldehyden mit Methylenverbindungen gewonnen. Der 2.5- und der 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd wurden nach dem Gattermannschen Verfahren²⁾ aus Hydrochinon- und Resorcin-dimethyläther mit Hilfe von Blausäure und Aluminiumchlorid dargestellt und für die Zwecke der Synthesen durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Der 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd wurde aus Vanillin mit Dimethylsulfat erhalten. Bei der Darstellung der in der Seitenkette nitrierten Substanzen leistete die von Knoevenagel und Walter ausgearbeitete Methode³⁾ der Kondensation von Aldehyden mit Nitro-paraffinen sehr gute Dienste.

Einige der Substanzen sind bereits früher beschrieben⁴⁾ und daher im Nachfolgenden nicht nochmals erwähnt. Die zuerst aufgezählten wurden gemeinsam mit Emil Meyer hergestellt.

¹⁾ In den Aldehyden und Ketonen, ²⁾ A. 357, 358 [1907].

³⁾ B. 37, 4502 [1904]. ⁴⁾ B. 49, 1334 [1916]; 50, 635 [1917].

3.4-Dimethoxy- $[\beta$ -nitro-propenyl]-1-benzol,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{NO}_2$.

Zu einer Lösung von 4 g Veratrylaldehyd in 2 g Nitro-äthan wurden 8 Tropfen Äthylamin gegeben, die zunächst eine Trübung verursachten, die aber bald wieder verschwand. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbes Öl ab, das nach 4 Tagen zu erstarren begann. Die entstandenen Krystalle wurden nach 8 Tagen abgesaugt und aus Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiert. Ausbeute 3.8 g.

0.1965 g Sbst.: 0.4253 g CO_2 , 0.1043 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 741 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 59.23, H 5.83, N 6.28.

Gef. » 59.03, » 5.95, » 6.47.

Die Substanz bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 73° schmelzen und in Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Äther schwerer und in Ligroin schwer löslich sind. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz; der feste Körper fluoresziert hinter der Blauscheibe sehr schwach gelb.

2.4-Dimethoxy- $[\beta$ -nitro-propenyl]-1-benzol.

Aus 2 g 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 1 g Nitro-äthan wurden mit 4 Tropfen Äthylamin nach dreiwöchentlichem Stehen 1.5 g aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt erhalten. Die gelben Krystalle schmelzen bei 79° und verhalten sich ähnlich dem eben beschriebenen Isomeren.

0.2012 g Sbst.: 0.4360 g CO_2 , 0.1033 g H_2O . — 0.2004 g Sbst.: 11.50 ccm N (16°, 736 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 59.23, H 5.83, N 6.28.

Gef. » 59.10, » 5.76, » 6.47.

3.4-Dimethoxy-7'-nitro-stilben,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NO}_2$.

Zu der durch Erwärmen hergestellten, aber wieder abgekühlten Lösung von 2 g Veratrylaldehyd in 2 g Phenyl-nitro-methan gab man 0.2 g Methylamin-Chlorhydrat und 0.1 g fein gepulverte Krystallsoda. Schon nach eintägigem Stehen trat eine ölige Trübung auf, welche allmählich zunahm. Das ausgeschiedene Öl wurde durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde nach einer Woche aufgearbeitet und lieferte eine quantitative Ausbeute von nahezu 4 g.

0.2029 g Sbst.: 0.4996 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 719 mm).

C₁₆H₁₅O₄N. Ber. C 67.36, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.16, » 5.27, » 5.06.

Die Substanz bildet citronengelbe Krystalle vom Schmp. 109° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. In Chloroform und Pyridin ist sie leicht löslich. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe ganz schwach gelb; die Lösungen fluorescieren nicht.

2.4-Dimethoxy-7'-nitrostilben.

Zu einer Lösung von 3 g 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3 g Phenyl-nitro-methan in 6 ccm absolutem Alkohol wurden 0.2 g Methylamin-Chlorhydrat und 0.1 g Krystallsoda gegeben. Nach zweitägigem Stehen hatte sich ein Brei gelber Krystalle ausgeschieden, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Mutterlauge, 8 Tage sich selbst überlassen, schied noch weitere Mengen des Produkts aus. Die Substanz bildet gelbe Nadelchen, die bei 120° schmelzen und sich ähnlich dem Isomeren verhalten.

0.1980 g Sbst.: 0.4876 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.2023 g Sbst.: 9.6 ccm N (27°, 737 mm).

C₁₆H₁₅O₄N. Ber. C 67.36, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.16, » 5.36, » 5.07.

3.4-Dimethoxy- α -phenyl-zimtsäure, (CH₃O)₂C₆H₃.CH:C(C₆H₅).COOH.

7 g Veratrylaldehyd und 9 g phenyl-essigsäures Natrium wurden mit 35 g Essigsäure-anhydrid 12 Stunden lang im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Der dunkelbraune Kolbeninhalt wurde mit Wasser gekocht, das bräunliche Produkt abgesaugt und wiederholt mit verdünnter Sodalösung behandelt, worin sich fast alles löste. Salzsäure fällte die gesuchte Säure in fast weißem Zustande aus, welche nun mit Alkohol, worin sie schwer löslich ist, ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Ausbeute 9 g. Der Schmelzpunkt des rein weißen Produkts liegt bei 224°.

0.2030 g Sbst.: 0.5333 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.67, » 5.64.

2.4-Dimethoxy- α -phenyl-zimtsäure.

Der 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd, demselben Verfahren unterworfen, reagierte viel schlechter und ergab eine Ausbeute von nur

3 g. Die Säure bildet feine, bei 191° schmelzende Nadeln, die weiß, aber nicht so rein weiß wie das Isomere sind.

0.2016 g Sbst.: 0.5302 g CO₂, 0.1042 g H₂O.
 C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.83, H 5.63.
 Gef. » 71.72, » 5.79.

[3.4-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäure]-äthylester,
 (CH₃O)₂C₆H₃.CH:C(CN).CO₂C₂H₅.

3 g Veratrylaldehyd und 2 g Cyan-essigester wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. In wenigen Augenblicken erstarrte das Gemisch zu einer gelblichen Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol fast ganz weiß wurde. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.2015 g Sbst.: 0.4747 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.2076 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₄H₁₅O₄N. Ber. C 64.37, H 5.74, N 5.36.
 Gef. » 64.25, » 5.70, » 5.45.

Die Substanz schmilzt bei 155° und ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Pyridin. In festem Zustande fluoresciert sie hinter der Blauscheibe grünlichblau; die Lösungen zeigen keine sichtbare Fluorescenz. Schon im zerstreuten Tageslicht ist die starke bläuliche Fluorescenz der Nadelchen leicht zu beobachten.

[2.4-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäure]-äthylester.

Die sich ebenso glatt bildende Substanz krystallisiert aus Alkohol in grünlichgelben Nadelchen; die bei 143° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich. Die Lösungen fluorescieren nicht. Hinter der Blauscheibe zeigt die feste Substanz eine schwache grünliche Fluorescenz.

0.1979 g Sbst.: 0.4679 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 10.2 ccm N (24°, 730 mm).

C₁₄H₁₅O₄N. Ber. C 64.37, H 5.74, N 5.36.
 Gef. » 64.48, » 5.74, » 5.55.

3.4-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäurenitril,
 (CH₃O)₂C₆H₃.CH:C(CN).CN.

2.2 g Veratrylaldehyd und 1.4 g Malonitril wurden in 3 ccm Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Die Lösung färbte sich orangerot und erstarrte nach einigen Minuten in fast quantitativer Ausbeute zu einem Brei gelber Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.2047 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 24.0 ccm N (24°, 727 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.29, H 4.69, N 13.08.
Gef. » 67.15, » 4.61, » 13.22.

Die blaßgelbe Substanz schmilzt bei 147° und fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach gelb. Die Lösungen fluorescieren nicht und sind nahezu farblos; nur in dissoziierenden Lösungsmitteln tritt ein gelblicher Ton auf.

2.4-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäurenitril.

Die Substanz entsteht ebenso leicht wie die vorangehende und bildet aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 144°. Die verdünnten Lösungen sind farblos und fluorescieren nicht. Die Krystalle fluorescieren gelb.

0.1902 g Sbst.: 0.4684 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 749 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.29, H 4.69, N 13.08.
Gef. » 67.17, » 4.58, » 13.29.

Die nachfolgenden Substanzen wurden gemeinsam mit Adolf Jeutter dargestellt.

[3.4-Dimethoxy-benzal]-cyan-acetophenon, (CH_3O)₂C₆H₃.CH:C(CN).CO.C₆H₅.

3.4 g Veratrylaldehyd und 3 g ω -Cyan-acetophenon wurden unter leichtem Erwärmen in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich und schied nach etwa einer Viertelstunde das Kondensationsprodukt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine strohgelbe Nadeln vom Schmp. 106° bildete. Ausbeute 4 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure, gibt die Substanz eine rote Lösung.

0.2019 g Sbst.: 0.5448 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.2062 g Sbst.: 9.1 ccm N (61°, 742 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.
Gef. » 73.59, » 5.28, » 5.01.

[2.4-Dimethoxy-benzal]-cyan-acetophenon.

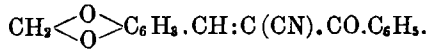
Die auf gleiche Weise in einer Ausbeute von 4.2 g gewonnene Substanz krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadelchen, die bei 156° schmelzen. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot.

0.1699 g Sbst.: 0.4581 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — 0.2244 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.
Gef. » 73.54, » 5.02, » 4.90.

Zum Vergleich mit diesen beiden letzten Substanzen haben wir noch folgende Verbindungen mit 3.4-ständigen sauerstoffhaltigen Auxochromen hergestellt.

[3.4-Methylendioxy-benzal]-cyan-acetophenon,

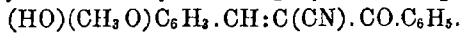


Auch Piperonal reagiert sehr leicht mit ω -Cyan-acetophenon. Das Produkt krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in citronengelben Nadelchen, schmilzt bei 138° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure carmoisinrot.

0.1381 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.2242 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₇H₁₁O₃N. Ber. C 73.62, H 4.00, N 5.05.
Gef. » 73.66, » 4.07, » 5.19.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-cyan-acetophenon,



Die Kondensation von Vanillin mit ω -Cyan-acetophenon gelang nicht wie in den andern Fällen mit Hilfe von Piperidin; auch mit Kalilauge konnte keine befriedigende Ausbeute erzielt werden. Wir fanden, daß es am einfachsten ist, überhaupt ohne jedes Kondensationsmittel zu arbeiten. 3 g Vanillin und 2.9 g ω -Cyan-acetophenon wurden mit 30 ccm Alkohol mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.6 g.

0.1913 g Sbst.: 0.5114 g CO₂; 0.0774 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 9.1 ccm N (24°, 735 mm).

C₁₇H₁₃O₃N. Ber. C 73.12, H 4.66, N 5.02.
Gef. » 72.91, » 4.53, » 5.22.

Die tiefgelben Krystalle schmelzen bei 143°. Sie lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali nach Orangerot umschlägt.