

Eisessig hellbraune Krystalle vom Schmp. 171° bildet. Das Xanthen färbt konzentrierte Schwefelsäure purpurrot, also in ganz anderer Farbe als das Carbinol.

0.1978 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{25}H_{18}N_2O$. Ber. N 7.74. Gef. N 7.79.

481. Hugo Kauffmann und Felix Kieser: Über die basische Funktion des Methoxyls.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

1. Um in die basische und auxochrome Wirkungsweise des Methoxyls weitere Einblicke zu gewinnen, haben wir, wie schon früher angegeben¹⁾, eine Anzahl methoxylierter Derivate des Chalkons und des Triphenyl-carbinols einer Untersuchung unterworfen. Die Zahl der Methoxyle, die wir in die genannten Verbindungen einführten, schwankte zwischen zwei und sechs. Der leitende Gedanke war, zu prüfen, wie die Funktionen einer Methoxylgruppe beeinflußt werden, wenn sich an demselben Benzolring noch ein zweites oder drittes Methoxyl befindet.

Baeyer und Villiger²⁾ haben beobachtet, daß beim Dibenzal-aceton und Triphenyl-carbinol der basische Einfluß des Methoxyls am stärksten in *para*-Stellung und am schwächsten in *meta*-Stellung zum Chromophor ist. Wir haben gefunden, daß diese Regel auch dann noch Geltung besitzt, wenn die Zahl der am gleichen Benzolring sitzenden Methoxyle größer als eins ist. Dieser Regel liegt demnach unzweifelhaft eine Gesetzmäßigkeit von allgemeiner Bedeutung zugrunde, und es ist uns auch gelungen, im Rahmen der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz Verständnis für diese Gesetzmäßigkeit zu erlangen.

2. Wir haben, wie Baeyer und Villiger, die Stärke des basischen Charakters der Verbindungen durch Titration der Eisessig-Schwefelsäure-Lösung mit 75-prozentigem Alkohol gemessen. Um über die Größe des Beobachtungsfehlers Aufschluß zu bekommen, haben wir jede einzelne Verbindung fünfmal titriert und den mittleren Fehler des Gesamtresultats berechnet. Dieser beträgt durchschnittlich 1 ccm pro Millimol und kommt also bei dem großen Unterschied der für die verschiedenen Substanzen erhaltenen Werte nicht in Betracht. Um sicher zu sein, daß sich die Substanzen in der Eisessig-Schwefelsäure nicht zersetzt haben, wurden diese Lösungen auf Eis gegossen, die

¹⁾ B. 45, 781, 2333 [1912].

²⁾ B. 35, 1194, 3013 [1902].

ausgeschiedenen Verbindungen abgesaugt und ihre Schmelzpunkte bestimmt. Bis auf zwei Fälle, welche aber aus den Betrachtungen ausgeschaltet wurden, stimmten die Schmelzpunkte mit denen der reinen Substanzen überein.

3. Eine Übersicht über die, auf ein Millimol berechneten, gefundenen Zahlen geben folgende Tabellen:

Chalkone.

Verbindung	Halochromie-Farbe	Basischer Charakter
2'.4'-Dimethoxy-chalkon	citronengelb	ca. 9
3' 4'- "	hellgelb	ca. 4
4.2'.4'-Trimethoxy-chalkon	dunkel orange	84.7
4.3' 4'- "	kirschrot	47.9
3.4-Dioxymethylen-2'.4'-Dimethoxy-chalkon	dunkel braunrot	93.6
» -3'.4'- "	purpurrot	74.4
» -2'.5'- "	dunkel carmoisin	62.4
2.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon	granatrot	110.2
2.4.3'.4'- "	dunkel granatrot	68.6
3.4.3'.4'- "	dunkel kirschrot	45.0
3.4.2'.4'- "	" "	84.0
2.5.2'.4'- "	dunkel rotbraun	55.0
2.5.3'.4'- "	purpur	40.0
2.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon	kirschrot	126.4
3.4.2'.4'.6'- "	dunkel kirschrot	86.4
2.5.2'.4'.6'- "	ruberrot	56.0

Diese Tabelle läßt die Gesetzmäßigkeit schon in voller Klarheit hervortreten, obgleich sie noch einige Lücken enthält. Diese Lücken kommen zum Teil dadurch herein, daß wir nicht alle der von uns gewünschten Verbindungen in dem für die Untersuchung erforderlichen Grade von Reinheit herstellen konnten. So lassen namentlich die Kondensationen des 2.5-Dimethoxy-acetophenons mit Aldehyden viel zu wünschen übrig.

Die Gesetzmäßigkeit äußert sich darin, daß stets die *o,p*-Derivate, d. h. die Resorcin-Derivate, stärker basisch als ihre Isomeren sind. Am geringsten basisch sind die Hydrochinon-Derivate, während die Brenzcatechin-Derivate eine Mittelstellung einnehmen. Wir greifen als Beispiel heraus:

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon	110.2
3.4.2'.4'- "	84.0 und
2.5.2'.4'- "	55.0

Während hier Verbindungen aufgezählt sind, bei welchen sich die zu vergleichenden Methoxyle im Aldehyd-Rest befinden, sitzen sie im folgenden Beispiel im Keton-Rest:

Piperonal-2'.4'-dimethoxy-acetophenon	93.6
» -3'.4'-	74.4
» -2'.5'-	62.4

Wird in die Resorcin-Derivate noch ein weiteres Methoxyl und zwar in 6-Stellung eingeführt, so kommen wir zu Phloroglucin-Derivaten, die dieselben typischen Erscheinungen zeigen:

2.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon	126.4
3.4.2'.4'.6'-	86.4
2.5.2'.4'.6'-	56.0

Wir möchten diesen allgemeinen Ergebnissen noch einige besondere beifügen. Wie vorauszusehen ist, sind die beiden Benzolringe des Chalkons einander ungleichwertig, und dies drückt sich im basischen Charakter der Methoxyl-Derivate unverkennbar aus; denn das 2.4.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon ergibt einen wesentlich andren Wert als das 3.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon. — Wir haben ferner mit dem Benzal-3.4-dimethoxy-acetophenon verglichen das Cinnamal-3.4-dimethoxy-acetophenon. Die erstere Verbindung ergibt die Zahl ca. 4, die zweite die Zahl 36. Man sieht hieraus, daß ebenso wie das Methoxyl auch die Verlängerung der chromophoren Kette um eine Äthlen-Bindung den basischen Charakter zu steigern vermag. — Des weiteren schien es uns von Interesse, den Benzol-Ring mit dem Furan-Ring zu vergleichen. Zu diesem Zweck stellten wir das Fural-3.4-dimethoxy-acetophenon her, das uns dann beim Titrieren den Wert 66.5 ergab. Der Furanring ist also nicht nur dem Benzolring weit überlegen, sondern holt fast den Ring des Resorcin-dimethyläthers ein.

4. Die methoxylierten Triphenyl-carbinole gehorchen der Regel in ebenso ausgeprägter Weise.

Triphenyl-carbinole.

Verbindung	Halochromie-Farbe	Basischer Charakter
2.4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol	dunkel rot	57.0
3.4-	carmoisinrot	43.0
2.5-	dunkel grün	6.0
3.5-	schwach gelb	9
2.4.6-Trimethoxy-triphenyl-carbinol	dunkel braunrot	>350
2.3.4-	dunkel rot	53
2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenyl-carbinol	dunkel blaurot	1200
2.5.2'.5'-	dunkel grün	ca. 9
2.4.6.2'4'-Pentamethoxy-triphenyl-carbinol	dunkel blaurot	∞
2.4.2'.4'.2".4"-Hexamethoxy-triphenyl-carbinol	» "	∞
2.5.2'.5'.2".5"-	indigoblau	ca. 11

Das Hauptergebnis ist ganz eklatant, denn das Resorcin-Derivat mit der 2.4-Stellung der beiden Methoxyle übertrifft seine Isomeren ganz erheblich. Am nächsten kommt ihm, ebenso wie bei den Chalconen, das Brenzatechin-Derivat, während das Hydrochinon-Derivat sehr weit von ihm absteht und nur einen ganz kleinen Wert gibt. Der große Gegensatz zwischen Resorcin- und Hydrochinon-Derivat springt bei den tetramethoxylierten Verbindungen noch sehr viel hervorstechender ins Auge, da das 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol den Wert ca. 1200 gibt, während das 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol nur die Zahl 9 liefert. Bei den Hexamethoxy-Derivaten wachsen sich die Gegensätze noch schroffer aus, denn das 2.4.2'.4'.2".4"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol verhält sich bereits als Farbstoff, während das 2.5.2'.5".5"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol durch die Einführung der Methoxyle seinen basischen Charakter nur unerheblich vergrößert.

Man könnte geneigt sein, diese Befunde durch die Annahme zu deuten, daß das Ringsystem des Resorcin-dimethyläthers in höherem Maße befähigt sei, die basischen Eigenschaften zu erwecken, als das Ringsystem des Hydrochinon-dimethyläthers. Wäre diese Auffassung richtig, so müßten jene Resorcin-Derivate, welche die Methoxyle nicht in *ortho*-*para*-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom enthalten, sich gleichfalls durch stark basische Eigenschaften auszeichnen. Um diese Überlegung zu verfolgen, haben wir auch das 3.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen. Diese Verbindung ist nur sehr schwach basisch und damit fällt die obige Annahme. Hieraus folgt dann, daß nicht das Ringsystem als solches die Entscheidung hat, sondern daß in erster Linie die Stellung der Methoxyle zum Zentralkohlenstoff ausschlaggebend ist.

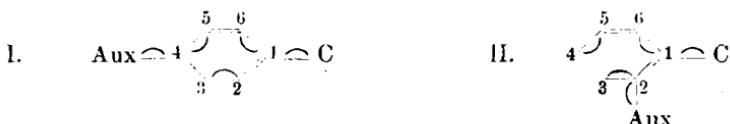
Die stark basischen Resorcin-Derivate und die Hydrochinon-Derivate haben die *ortho*-ständigen Methoxyle gemeinsam. Sie unterscheiden sich dadurch, daß bei den ersten die übrigen Methoxyle sich in *para*-Stellung, bei den letzteren in *meta*-Stellung befinden. Die große Differenz zwischen beiden Arten von Stoffen beruht also im wesentlichen wieder auf dem schon bei Monomethoxy-Derivaten hervortretenden Unterschied zwischen *para*- und *meta*-Stellung.

Ist die Auffassung richtig, daß die Stellung der Methoxyle zum Zentralkohlenstoff den maßgebenden Faktor bildet, dann müßten Phloroglucin-Derivate stärker basisch sein als Resorcin-Derivate, denn es tritt ja noch ein Methoxyl in *ortho*-Stellung, also in einer wirk samen Stellung, hinzu. Diese Ansicht hat sich vollauf bestätigt, da das 2.4.6-Trimethoxy-triphenylcarbinol einen Wert von über 350, das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol aber nur von 57 liefert. Daß hierbei

gerade der Eintritt der Methoxylgruppe in *ortho*-Stellung wesentlich ist, ergibt sich durch den Vergleich mit dem 2.3.4-Trimethoxy-triphenylcarbinol. Dieses hat das dritte Methoxyl in *meta*-Stellung aufgenommen und ist infolgedessen erheblich schwächer basisch als das Phloroglucin-Derivat und erreicht mit seinem Wert von 53 kaum das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol. Dieses *meta*-ständige Methoxyl ist also so gut wie wirkungslos.

Auf Grund dieser Betrachtungen ist zu schließen, daß Phloroglucin-Derivate ganz hervorragend basisch sein werden, und wir haben uns daher bemüht, noch weitere Derivate darzustellen. Bis jetzt konnten wir allerdings nur das 2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol gewinnen. Diese Verbindung besitzt in der Tat stark basischen Charakter und deutliche Farbstoffeigenschaften und steht dem 2.4.2'.4'.2".4"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol ganz nahe. Von besonderem Interesse wäre danach die Herstellung des 2.4.6.2'.4'.6.2".4".6"-Enneamethoxy-triphenylcarbinols, das voraussichtlich eine regelrechte Farbase ist. Wir versuchten zu diesem interessanten Körper mit Hilfe des Jod-phloroglucin-trimethyläthers¹⁾ zu gelangen, vermochten aber diesen letzteren bis jetzt noch nicht mit Magnesium zur Reaktion zu bringen.

5. Der tiefere Sinn der eben dargelegten Regelmäßigkeiten wird klarer, wenn man die Sachlage vom Standpunkt der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz aus betrachtet. Der Benzolring läßt sich auffassen als ein System von drei Doppelbindungen, die einander konjugiert sind, und diese Auffassung ermöglicht eine Lösung der Frage, die zunächst nur an einem einzigen Benzolring, der das Zentralkohlenstoffatom und ein *para*-ständiges Auxochrom trage, besprochen sei. Es ergibt sich dabei folgendes Formielbild I:



Verfolgt man die Kette vom Auxochrom zum Zentralkohlenstoff, so erkennt man, daß die Gruppierung: Aux, 4, 3, 2, 1, C ein kon-

¹⁾ Dargestellt durch direktes Jodieren von Phloroglucin-trimethyläther mittels Jod und Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung. Man erhält ihn aus Ligroin in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 121°.

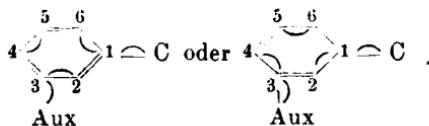
0.1918 g Sbst.: 0.1534 g AgJ.

C₉H₁₁O₂J. Ber. J 43.17. Gef. J 43.23.

jugiertes System darstellt, das zwei Doppelbindungen enthält. In dieser Kette ist daher ein ziemlich weitgehender Valenzausgleich möglich, wodurch am Auxochrom große¹⁾ und am Zentralkohlenstoff nur kleine Valenzbeträge zur Verfügung stehen. Die punktierten Linien versinnbildlichen diese Beträge.

Bei einer Verbindung mit *ortho*-ständigem Auxochrom ergibt sich Schema II. Die Kette vom Auxochrom zum Zentralkohlenstoff enthält diesmal nur eine einzige Doppelbindung und dieser Umstand ist ausschlaggebend. Es ist eine wichtige Erfahrungstatsache der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz, daß bei konjugierten Systemen die frei verfügbaren Valenzreste, welche an den beiden Enden des Systems auftreten, um so größer sind, je länger die Kette der konjugierten Doppelbindung ist²⁾. Es sind also bei der *ortho*-Stellung weniger Valenzreste am Auxochrom und mehr am Zentralkohlenstoffatom disponibel als bei der *para*-Stellung, welche ja eine längere Kette konjugierter Doppelbindungen besitzt.

Bei der *meta*-Stellung sind folgende Formelbilder zu diskutieren:



Man sieht sofort, daß in beiden Formeln zwischen Zentralkohlenstoffatom und Auxochrom keine Konjugation besteht. Sind die verfügbaren Valenzreste am Zentralkohlenstoff klein, so werden diejenigen am Auxochrom, wie die Rechnung zeigt, gleichfalls klein. Sind die Valenzreste am Auxochrom groß, so werden diejenigen am Zentralkohlenstoff ebenfalls groß.

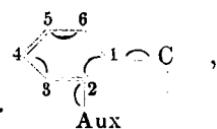
6. Diese Formelbilder lehren ohne weiteres, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der *meta*-Stellung und den andren Stellungen bestehen muß, und gerade darin, daß sie dies lehren, liegt ihre Bedeutung. Diese Formelbilder sind daher für alle weiteren Überlegungen als unumgängliche Unterlage zu wählen. Dabei ist jedoch auf einen besonderen Nebenumstand hinzuweisen.

Man kann bei *para*-ständigen Auxochromen den Kekulé-Thieleischen Benzolring anzeichnen wie man will, stets zieht sich vom Zentralkohlenstoff zum Auxochrom eine aus zwei Doppelbindungen bestehende

¹⁾ Über die Wirkungsweise der Auxochrome siehe: H. Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 500.

²⁾ Ebenda S. 316.

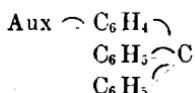
konjugierte Kette. Ganz anders in der *ortho*-Reihe. Schreibt man den Ring in anderer Weise:



so bildet nicht mehr die Kette Aux, 2, 1, C, sondern Aux, 2, 3, 4, 5, 6, 1, C ein konjugiertes System. Diese Kette enthält sogar drei Doppelbindungen und daher sollte der Valenzausgleich hier sehr stark sein und sogar noch weiter gehen als beim *para*-Derivat. Da nun dies aber nicht der Fall ist, so ist der Schluß zu ziehen, daß, wenn der Valenzausgleich zwischen Auxochrom und Chromophor längs zweier verschiedener Ketten stattfinden kann, er den kürzeren Weg bevorzugt.

Dieser Schlußfolgerung dürfte, wenigstens soweit Benzolderivate in Betracht kommen, allgemeine Bedeutung zukommen. Denn wie die Triphenyl-carbinole verhalten sich die Dibenzal-acetone und die Chalkone.

7. Wie der Valenz-Ausgleich die basischen Funktionen regelt, läßt sich zunächst bei den Triphenyl-carbinolen sehr anschaulich zeigen:

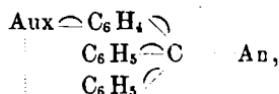


Befindet sich das Auxochrom in einer wirksamen Stellung, so wird der Valenzbetrag am Zentralkohlenstoff, welcher durch die punktierte Linie ausgedrückt ist, um so kleiner, je stärker das Auxochrom ist. Zur Bindung eines vierten Atoms oder eines vierten Restes an das Zentralkohlenstoffatom, etwa zur Bindung eines Chloratoms, bleibt infolgedessen um so weniger Valenz zur Verfügung, je stärker das Auxochrom wirkt. Je mehr Auxochrome eingeführt werden, desto lockerer wird sich dieses vierte Atom verketten und in Form eines Ions abspalten, d. h. desto ausgesprocheneren Salzcharakter hat die Verbindung, um so weniger unterliegt sie der Hydrolyse.

Daß sich dieses vierte Atom oder dieser vierte Rest in Form eines Ions abspaltet, läßt sich noch näher begründen. Dieser Rest ist durch weniger als eine ganze Valenz an das Zentralkohlenstoff gekettet, und infolgedessen bleibt an ihm ein Valenzbetrag disponibel, der, wie die Rechnung¹⁾ ergibt, ebenso groß ist, wie die Summe der disponiblen Valenzbeträge an den Auxochromen. Da im Rahmen der

¹⁾ Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 502 ff.

Valenzlehre, so wie sie von H. Kauffmann formuliert und entwickelt wurde, freie Valenzreste ausgeschlossen sind, so ist das Formelschema dahin zu ergänzen, daß diese gleich großen Beträge sich gegenseitig absättigen. Damit gelangt man für den Fall, daß nur ein Auxochrom vorhanden ist, zu folgendem Bilde:



in welchem An in üblicher Weise ein Anion bedeutet. Die Übertragung dieses Bildes auf auxochrom-reichere Verbindungen führt dann zu Formeln, die H. Kauffmann in einer früheren Arbeit bereits veröffentlicht hat¹⁾.

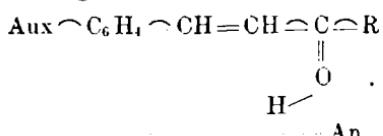
Wesentlich für das eben entwickelte Schema ist der Umstand, daß es nur für *para*- und *ortho*-ständige Auxochrome möglich ist. Weil ein *meta*-ständiges Auxochrom mit dem Chromophor keine konjugierte Kette bildet, ist bei solchen *meta*-Derivaten, wie wieder aus der Rechnung²⁾ ersichtlich ist, das angegebene Schema ausgeschlossen. Jede Einführung eines weiteren Auxochroms in *ortho*- und namentlich in *para*-Stellung bewirkt die weitere Absplitterung eines Valenzbetrages aus der Bindung zwischen Anion und Zentralkohlenstoff, indem das Auxochrom diesen Betrag beansprucht. Nach der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz bedeutet aber eine Erhöhung der Valenzzersplitterung nichts andres als eine Zunahme der Ionisierbarkeit. Der mit An verbundene Rest hat demnach eine um so größere Neigung, als Ion aufzutreten, je größer die Anzahl der in ihm enthaltenen in *ortho*- und *para*-Stellung befindlichen Auxochrome ist. Ein Maßstab dieser Neigung ist der von uns gemessene basische Charakter, und damit ist gezeigt, daß die gegebene Formulierung tatsächlich ein anschaulicher graphischer Ausdruck des von uns experimentell zusammengetragenen Materials ist.

S. Bei den Chalkonen liegen die Verhältnisse analog, sowie man davon ausgeht, daß bei ihnen wie beim Dibenzal-aceton die Salzbil-

¹⁾ B. 45, 781 [1912]. Da unter Umständen *meta*-ständige Methoxyle den basischen Charakter dennoch, wenn auch sehr wenig, steigern, so müssen im Molekül noch an andren Stellen disponible Valenzbeträge vorhanden sein. Diese Beträge sind aber sehr viel kleiner und von uns vorläufig außer Betracht gelassen. Sie müssen schon beim Triphenyl-carbinol selbst, das ja auch schon basisch ist, vorhanden sein und können sogar berücksichtigt werden. Wenn wir dies nicht taten, so geschah es nur, um die Formeln und Überlegungen nicht durch Komplikationen unübersichtlich zu machen.

²⁾ »Valenzlehre«, S. 502 ff.

dung auf einem Übergang des Carbonyl-Sauerstoffes von der zweiwertigen in die vierwertige Stufe beruht. Die Säure addiert sich an den Carbonyl-Sauerstoff, jedoch nicht in der rein formalen Weise, wie dies gewöhnlich angenommen wird. Dieselben Überlegungen wie oben beim Triphenyl carbinol verlangen, daß der Säurerest gleichzeitig im Valenz-Ausgleich mit den Auxochromen steht und dieses Ergebnis führt zu folgender Formulierung¹⁾:



Zusammenfassung.

I. Der basische Charakter halochromer Verbindungen wird durch *para*-ständige Methoxyle kräftig, durch *ortho*-ständige viel schwächer und durch *meta*-ständige unwesentlich gesteigert. Dieser Satz gilt auch dann, wenn mehrere Methoxyle im gleichen Ring sitzen und daher sind Verbindungen, welche die Methoxyle in Resorcin- oder Phloroglucin-Stellung tragen, sehr stark basisch.

II. Diese Verhältnisse sind im Rahmen der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz leicht zu verstehen und führen zu den von H. Kauffmann für die halochromen Verbindungen der Triphenyl-carbinole, Dibenzal-acetone und Chalkone aufgestellten Formeln.

III. Wenn Auxochrom und Chronophor zwei Wege für den Valenz-Ausgleich haben, so bevorzugen sie den kürzeren.

Experimenteller Teil.

Gruppe der Chalkone.

Die untersuchten Chalkone wurden in der üblichen Weise durch Kondensation aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Alkali hergestellt.

Benzal-2,4-dimethoxy-acetophenon.

Aus Alkohol feine, blaßgelbe Nadelchen, die bei 78° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich sind.

0.1896 g Sbst.: 0.5279 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 76.08, H 6.02.

Gef. » 75.93, » 6.05.

¹⁾ Der Vollständigkeit halber sei beigefügt, daß auch vom Säure-Wasserstoff Valenzlinien zum Auxochrom führen und ferner zum Anion. Hierauf ist in der Arbeit von H. Kauffmann in der Zeitschr. f. anorg. Chemie, Classen-Festschrift, 81, 83 [1913], näher eingegangen.

4.2'.4'-Trimethoxy-chalkon.

Aus 70-prozentigem Alkohol erhält man es in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 88°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim vorhergehenden Produkt.

0.1915 g Sbst.: 0.5081 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.45, H 6.08.

Gef. » 72.36, » 6.16.

3.4-Dioxymethylen-2'.4'-dimethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 135°. Der Körper ist in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin schwer, in Aceton und Chloroform leicht löslich.

0.1849 g Sbst.: 0.4687 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅. Ber. C 69.20, H 5.17.

Gef. » 69.13, » 5.20.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Aus Alkohol blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 128°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Ligroin.

0.1825 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.1010 g H₂O

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.44, » 6.19.

3.4.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Das Kondensationsprodukt erhält man aus Alkohol in schwach gelben Krystallchen, die bei 89° schmelzen. In Äther und Ligroin ist der Körper so gut wie unlöslich, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

0.1811 g Sbst.: 0.4610 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.42, » 6.22.

2.5.2'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Aus Methylalkohol in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 90.5°. Löslichkeit wie beim vorhergehenden Isomeren.

0.1804 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.42, » 6.20.

3'.4'-Dimethoxy-chalkon.

Aus Methylalkohol in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 85°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Ligroin.

0.1887 g Sbst.: 0.5251 g CO₂, 0.1037 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 76.08, H 6.02.

Gef. » 75.89, » 6.15.

4.3'.4'-Trimethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in gelblichen, derben Nadeln vom Schmp. 90°. In seiner Löslichkeit verhält es sich wie die andren Chalkone.

0.1902 g Sbst.: 0.5042 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 72.45, H 6.08.

Gef. » 72.30, » 6.19.

3.4-Dioxymethylen-3'.4'-dimethoxy-chalkon.

Aus Alkohol erhält man das Produkt in gelblichen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 144°. Bezuglich seiner Löslichkeit siehe die andren Chalkone.

0.1836 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅. Ber. C 69.20, H 5.17.

Gef. » 69.15, » 5.24.

2.4.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in feinen, blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 115.5°. Löslichkeit wie oben angegeben.

0.1803 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.35, » 6.20.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in feinen, hellgelben Krystallchen vom Schmp. 110°. Löslichkeit wie oben angegeben.

0.1815 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.26, » 6.16.

2.5.3'.4'-Tetramethoxy-chalkon.

Aus Methylalkohol in hellgelben, kompakten Krystallen vom Schmp. 81°. Bezuglich Löslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln siehe oben.

0.1782 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.48, » 6.21.

Das 2.5.2'5'-Tetramethoxy-chalkon konnten wir bisher auf keine Weise in krystallisierbarem Zustand erhalten.

2.4.2'.5'-Tetramethoxy-chalkon.

Das zuerst ölige Kondensationsprodukt wurde erst nach vierteljährigem Stehen fest. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 112°. Auffällig ist an dieser Substanz die Farblosigkeit und das Ausbleiben der Halochromie. Die gut stimmende Analyse läßt jedoch die angegebene Konstitution als wahrscheinlich erscheinen.

0.1888 g Sbst.: 0.4801 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.35, » 6.26.

3,4,2',5'-Tetramethoxy-chalkon.

Auch diese Substanz konnte erst nach langer Zeit in krystallisierbarem Zustand erhalten werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man sie in weißen, seideglänzenden Blättchen vom Schmp. 128°. Der Körper zeigt keine Halochromie, ebenso ist seine völlige Farblosigkeit auffallend. Seine Konstitution als Chalkon lässt sich jedoch mit der Analyse gut vereinbaren.

0.1731 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.48, H 6.14.

Gef. » 69.32, » 6.28.

Cinnamal-3,4-dimethoxy-acetophenon.

Aus Alkohol feine, citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 111°. Bei der Titration mit 75-prozentigem Alkohol erhält man den Wert 36.0 ± 0.5.

0.1683 g Sbst.: 0.4771 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.51, H 6.17.

Gef. » 77.31, » 6.24.

Fural-3,4-dimethoxy-acetophenon.

Aus Alkohol blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 81°. Beim Titrieren mit 75-prozentigem Alkohol erhält man den Wert 66.5 ± 1.1.

0.1889 g Sbst.: 0.4824 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.74, H 5.46.

Gef. » 69.65, » 5.40.

2,4,2',4',6'-Pentamethoxy-chalkon.

Aus Alkohol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 127°. Die Substanz ist in Äther und Ligroin so gut wie unlöslich, leicht dagegen in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

0.1824 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01, H 6.19.

Gef. » 66.84, » 6.20.

3,4,2',4',6'-Pentamethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in schwach gelben, mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 118°. Löslich wie sein eben beschriebenes Isomeres.

0.1818 g Sbst.: 0.4463 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01, H 6.19.

Gef. » 66.95, » 6.22.

2,5,2',4',6'-Pentamethoxy-chalkon.

Aus Alkohol in schönen, gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 137°. Löslichkeit wie oben.

0.1844 g Sbst.: 0.4542 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01, H 6.19.

Gef. » 67.18, » 6.21.

Gruppe der Triphenyl-carbinole.

2.4.2'.4.2".4"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol

Diese Substanz haben wir schon ausführlich beschrieben¹⁾) und tragen hier nur noch die Analyse nach:

0.1792 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₇. Ber. C 68.15, H 6.41.

Gef. » 68.15, » 6.56.

Die beim entsprechenden »Methan« mit konzentrierter Schwefelsäure auftretende Färbung ist, wie wir inzwischen feststellten, mit einer Zersetzung verknüpft.

3.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol.

Zu der aus 8 g Brombenzol, 10 g absolutem Äther und 1.9 g Magnesiumspänen hergestellten Lösung gibt man eine Lösung von 4 g 3.5-Dimethoxybenzoësäure methylester²⁾ in 10 g absolutem Äther. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser und Essigsäure zersetzt und die ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen. Nach Verdunsten des Äthers erhält man eine harte Krystallkruste. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man den Körper in feinen, weißen Nadelchen, die bei 112° schmelzen. Er löst sich in Ligroin sehr schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton.

0.1821 g Sbst.: 0.5250 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₃. Ber. C 78.71, H 6.30.

Gef. » 78.63, » 6.27.

2.4.6-Trimethoxy-triphenylcarbinol.

Aus dem Reaktionsprodukt von 3.6 g Brombenzol, 10 g absolutem Äther und 0.6 g Magnesiumspänen mit 3 g 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon in 200 ccm absolutem Äther erhielt man nach Verdunsten des Äthers und Umkristallisieren aus Alkohol dieses Carbinol in feinen, weißen Krystallchen vom Schmp. 110—111°. In seiner Löslichkeit verhält es sich wie das oben beschriebene Carbinol.

0.1628 g Sbst.: 0.4487 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₄. Ber. C 75.39, H 6.33.

Gef. » 75.17, » 6.28.

2.3.4-Trimethoxy-triphenylcarbinol.

4 g 2.3.4-Trimethoxy-benzophenon werden zu einer Lösung aus 35 g Brombenzol und 0.6 g Magnesiumspänen in 10 ccm absolutem Äther gegeben und die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Essigsäure zersetzt und mit Soda und Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers

¹⁾ B. 45, 2336 [1912].

²⁾ H. Meyer (M. 8, 429 [1887]) gibt für diesen Ester den Schmp. 81° an; wir haben in Übereinstimmung mit Bülow (B. 35, 3902 [1902]) 42° beobachtet.

erhält man das Carbinol in derben Krystallen, die aus Alkohol umkristallisiert bei 139° schmelzen. Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln siehe oben.

0.1892 g Sbst.: 0.5222 g CO₂, 0.1086 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.39, H 6.33.

Gef. » 75.28, » 6.42.

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol.

3 g Jod-resorcin-dimethyläther¹⁾ werden mit 0.3 g aktivierten Magnesiumspänen in 5 g absolutem Äther zur Reaktion gebracht und hierauf 1.2 g 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon in 100 ccm absolutem Äther zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man mit Wasser und Essigsäure und wäscht die ätherische Lösung mit Soda und Wasser. Nach Verdunsten des Äthers erhält man es als Carbinol in beinahe farblosen Krystallen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiß werden und den Schmp. 120° zeigen. Löslichkeit wie oben angegeben.

0.1820 g Sbst.: 0.4678 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₂₄H₂₆O₆. Ber. C 70.21, H 6.39.

Gef. » 70.10, » 6.41.

Das 2,3,4,2',4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol haben wir ganz analog dem eben beschriebenen Isomeren dargestellt. Das ölige Reaktionsprodukt konnten wir jedoch trotz vieler Versuche bis jetzt noch nicht in kristallisierbarem Zustande erhalten.

482. Hugo Kauffmann:

Das Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Die vorangehende Arbeit beweist, daß die von mir für die farbigen Triphenyl-carbinol-Salze aufgestellte Formel sogar in feinere Einzelheiten eindringt und daher sich aufs neue als ein sämtlichen übrigen bekannten Formeln überlegenes Schema darbietet. Die neue Formel hat mich auf ein wichtiges Grundgesetz aufmerksam gemacht, das für alle strukturchemischen Vorstellungen von großer Bedeutung ist, und auf dessen Bestehen ich daher im Folgenden mit kurzen Worten hinweisen möchte. Ich schicke voraus, daß bei den Betrachtungen wieder die Anwendung des Nebenvalenz-Begriffes vermieden wird, da sonst das Gesetz weniger klar hervortritt.

¹⁾ Zu dem Jod-resorcin-dimethyläther, den wir schon beschrieben haben (B. 45, 2334 [1912]), haben wir noch die Analyse nachzutragen:

0.1988 g Sbst.: 0.1772 g AgJ.

C₈H₉O₂J. Ber. J 48.08. Gef. J 48.18.