

133. Hugo Kauffmann: Ableitung von Valenzgesetzen: Prinzip der verschiebbaren Zustände.

(Eingegangen am 4. Mai 1916.)

1. Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, daß der Wechsel, welchen die Fluoreszenzfarbe vieler Substanzen mit dem Tausche des Lösungsmittels erfährt, im allgemeinen auf keiner konstitutiven Veränderung der Substanz, sondern auf Zustandsverschiebungen des Moleküls beruht¹⁾. Die Substanzen, an welchen der Nachweis erbracht wurde, waren entweder aromatische Amine oder Derivate des Hydrochinondimethyläthers. Der Umstand, daß bei ihnen der vorhandene Chromophor sich in *ortho*- oder *para*-Stellung zu mindestens einem Auxochrom befand, könnte als wesentlich erachtet werden und Gedanken an chinoide Umlagerungen wachrufen. Um zu zeigen, daß derartige Gedanken sich auf ganz falscher Fährte bewegen, habe ich die Untersuchung auf solche Amine ausgedehnt, die den Chromophor in *meta*-Stellung tragen und daher einer chinoiden Umlagerung nicht unterliegen.

Ein schönes Beispiel fand sich im *m*-Amino-7'-cyanstilben, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das dann von W. E. Pauli, dem ich eine Probe übersandte, auch in lichtelektrischer Hinsicht²⁾ untersucht wurde. Die Substanz bildet gelbliche Krystalle, die sich in vielen Solvenzien mit starker Fluoreszenz lösen. In Hexan ist die Fluoreszenzfarbe violettblau, in Tetrachlorkohlenstoff blau, in Benzol, Äther, Benzoesäureester blau bis grün und in Aceton grün; in dissoziierenden Lösungsmitteln ist die Fluoreszenz schwach und gelb. Als ein weiteres gutes Beispiel erwies sich der *m*-Amino- α -cyanzimtsäureester, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein orangefarbener Stoff, der in festem Zustande rot und in Lösungen blau bis gelb fluoresciert. Wieder ist in den indifferenten Lösungsmitteln die Fluoreszenz beträchtlich stärker.

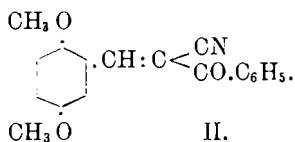
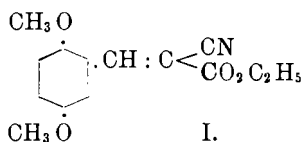
Durch das Verhalten solcher Benzolderivate ist somit aufs neue dargetan, daß der Fluoreszenzwechsel und die damit Hand in Hand gehende Änderung der Lösungsfarbe keineswegs auf Umlagerungen beruht, sondern die durchaus normale Erscheinung bei auxochromhaltigen Stoffen bildet. Auch die kürzlich von P. Pfeiffer an Stilbenderivaten beobachteten Farbenänderungen³⁾ gehören hierher; sie decken sich völlig mit den allgemeinen Erfahrungen. Von besonderem Interesse ist seine Entdeckung neuer fluorescierender Nitrokörper.

¹⁾ B. 41, 4396 [1908]. Siehe auch H. Kauffmann und A. Beißwenger, ebenda 37, 2610 [1904].

²⁾ W. [4] 40, 677 [1913]. ³⁾ B. 48, 1777 [1915].

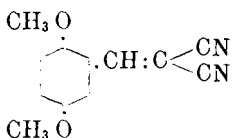
Das von ihm beschriebene 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben fluoresciert, wie ich feststellte, außer in Benzol noch in vielen anderen indifferenten Lösungsmitteln, und zwar blaugrün bis rot; in den dissoziierenden Lösungsmitteln ist mit bloßem Auge keine Fluoreszenz zu bemerken. Die Substanz ist zugleich ein schönes Beispiel des Temperatureinflusses; in Brombenzol oder Anisol fluoresciert sie in der Kälte feuerrot, in der Hitze orange-gelb.

2. Manche der vielen Substanzen, die zur Untersuchung gelangten, haben sich in zwei verschiedenen festen Formen fassen lassen. Zwei sehr schöne Beispiele habe ich gemeinsam mit den HHrn. Dr.-Ing. E. Meyer und Dipl.-Ing. Ad. Jeutter bei den Derivaten des Hydrochinon-dimethyläthers angetroffen. Das erste ist der 2.5-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäureester (I.), der gelbe und orangefarbene Krystalle bildet. Beide Formen besitzen Fluoreszenzvermögen; die gelbe Form fluoresciert hinter der Blauscheibe kräftig grünlich-gelb, die orangefarbene schwach orangerot. Das andere ist das 2.5-Dimethoxy-benzal-cyan-acetophenon (II.), dessen beide Formen sowohl in Farbe wie in Fluoreszenz denen der ersteren Substanz ziemlich ähnlich sind.



Man könnte geneigt sein, die Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Formen von verschiedener Fluoreszenzstärke und verschiedener Fluoreszenzfarbe aufzutreten vermag, zur Erklärung des Fluoreszenzwechsels heranzuziehen. Der Fluoreszenzwechsel der Lösungen geht bei diesen Beispielen von blau bis gelblichgrün und gelb und wäre auf die Verschiebung eines Gleichgewichtes, welches sich zwischen den beiden Formen in den Lösungen einstellte, zurückzuführen. Diese Erklärung hätte einen gewissen Rückhalt in der Lehre von der geometrischen Isomerie, denn dank der vorhandenen Doppelbindung ließe sich jedesmal die eine Form als das *cis*- und die andere als das *trans*-Isomere deuten. Gegen diese wegen ihrer Einfachheit bestechenden Auslegung erheben sich jedoch gewichtige Bedenken. Beide Formen geben sofort identische Lösungen, aus welchen sowohl die eine wie die andere Form auskristallisieren kann; gewöhnlich krystallisiert ein Gemisch beider aus. Diese leichte gegenseitige Umwandelbarkeit spricht entschieden gegen eine geometrische Isomerie.

Mit Hilfe einer anderen Substanz ist es geglückt, diese Frage völlig einwandfrei zu beantworten. Das 2,5-Dimethoxy-benzal-malonitril



zeigt ebenfalls sehr schön den Fluoreszenzwechsel, er zieht sich von blau nach grüngelb. Eine geometrische Isomerie ist aber hier ganz ausgeschlossen, und somit ist sicher bewiesen, daß der Fluoreszenzwechsel von der Möglichkeit geometrischer Isomerie überhaupt vollkommen unabhängig ist. Es liegt demnach kein Anlaß und keine Berechtigung vor, die beiden Formen des Dimethoxy-cyan-zimtsäureesters und des Dimethoxy-benzal-cyan-acetophenons als geometrische Isomere anzusehen. Wir haben es lediglich mit einer Polymorphie zu tun, und daß bei den verschiedenen Formen Farbe und Fluoreszenz nicht gleich sind, erklärt sich einfach dadurch, daß durch die Krystallstruktur das Molekül in zwei verschiedenen Zuständen festgehalten wird.

3. Die Ansicht, daß der Fluoreszenzwechsel möglicherweise mit einer Polymerisation zusammenhinge, wurde bereits früher zurückgewiesen. Wir haben sie aber nochmals am Dimethoxybenzal-cyan-acetophenon geprüft, weil die eine der Formen ja auch ein Polymeres sein könnte. Die Molekulargewichtsbestimmung mit einer Lösung in Benzol, also in einem nichtdissoziierenden Solvens, ergab aber nur einfache Werte, so daß eine Polymerie nicht in Frage kommt.

Alle diese Untersuchungen bestätigen die frühere Anschauung, daß der Fluoreszenzwechsel im allgemeinen nicht von einer Änderung der chemischen Konstitution begleitet ist. Er wird durch einen Einfluß des Lösungsmittels hervorgebracht, der ohne Eingriff in die Struktur den Zustand des Moleküls verschiebt. Ob dabei lockere Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel zustande kommen, ist für die dargelegte Anschauung von untergeordneter Bedeutung, denn in diesen Molekülverbindungen hat der Stoff immer noch die gleiche Konstitution; in der Molekülverbindung wird sein Molekül lediglich in einem andern Zustande festgehalten.

4. Diese Anschauung, welche man natürlich außer aus dem Fluoreszenzwechsel auch aus anderen optischen Erscheinungen ableiten kann, macht eine Aussprache über den Sinn der gebräuchlichen Strukturformeln und über die graphischen Darstellungen erforderlich, die ein Eindringen in feinere Einzelheiten des Molekülgefüges gestatten. Hierbei stößt man auf ein neues Prinzip von allgemeinsten Bedeu-

tung, das in Folgendem in kurzen Umrissen dargelegt und auf zwei einfache Beispiele angewendet sei.

Die üblichen Strukturformeln kennzeichnen die Isomerieverhältnisse und die den Molekülaufbau zustandebringenden Verkettungen, nicht aber die Zustände, in welchen sich das Molekül unter gegebenen Bedingungen befindet. Das Molekül hat nur eine einzige Strukturformel, aber unendlich viele Zustände, denn jeder Wechsel der äußeren Bedingungen wird es in einen anderen Zustand versetzen. Unter Zustandsformel sei nun eine solche graphische Darstellung verstanden, welche die ganze Mannigfaltigkeit dieser zahllosen Zustände in sich birgt, und welche die Zustandsverschiebungen, die von Einflüssen irgend welcher Art bewirkt werden, zu beurteilen erlaubt.

Die Strukturformeln gründen sich auf die Regeln der Valenzlehre, welche daher auch die Handhabe zur Aufstellung von Zustandsformeln bieten muß. Die sich mehr und mehr bahnbrechende Erkenntnis, daß die Valenz teilbar, und daß die Teilbarkeit viel verbreiteter ist, als man ursprünglich annahm, verschafft uns solche Handhaben. Gehen wir voraussetzungslos an die Aufgabe heran, aus den Strukturformeln brauchbare Zustandsformeln herauszuschälen, so haben wir damit zu rechnen, daß nicht nur längs den die Bindungen versinnlichenden Strichen die Valenzen zweier Atome sich gegenseitig absättigen, sondern daß auch Valenzteile beliebig anderer, nicht unmittelbar an einander geketteter Atome mit einander im Ausgleich stehen können. Die graphische Darstellung dieses Ausgleiches wird durch die von mir eingeführte Einzeichnung von Valenzlinien ermöglicht, d. h. eines Linienbündels, welches an dem Valenzteil des einen Atomes beginnt und an dem des anderen aufhört. Die Größe der Valenzteile wird durch die Anzahl der in dem Bündel vorhandenen Valenzlinien gemessen.

Den Bindestrichen der gebräuchlichen Strukturformeln unterlegt man die Bedeutung einer Absättigung einer ganzen Valenz gegen irgend eine andre ganze Valenz. Wollen wir Zustandsformeln gewinnen, so dürfen wir diese Voraussetzung, daß eine Valenz sich gegen ihren Partner gerade mit ihrem ganzen Betrage betätigt, nur als eine vielleicht öfters berechnete Annäherung, nicht aber als eine unantastbare Vorschrift oder gar als ein Naturgesetz betrachten. Die Lossagung von dieser Voraussetzung macht weder die Strukturformeln überflüssig, deren Wert nach wie vor bestehen bleibt, noch entzieht sie uns den sicheren Untergrund. Dies ist dadurch bedingt, daß erstens die Zustandsformeln sich an die Strukturformeln anzulehnen haben, und daß sie zweitens gewissen Maßregeln zu unterworfen sind, die schon der Begriffsbestimmung entspringen.

5) Betätigt sich zwischen zwei beliebigen Atomen eines Moleküls der Valenzbetrag ξ , so hat für jeden genau und eindeutig festgelegten Zustand die Größe ξ einen ganz bestimmten Zahlenwert. Verschiebt sich der Zustand, so wird auch ξ seinen Wert ändern. Nun ist aber die Zustandsformel der Inbegriff aller überhaupt möglichen Zustände; sie darf also für ξ nicht bloß diesen oder jenen beliebig herausgegriffenen Zahlenwert gestatten, sondern sie muß einem jeden der Werte von ξ gerecht werden können. Mit andern Worten: ξ darf in der Zustandsformel keinen bestimmten unveränderlichen Zahlenwert besitzen.

Die Einflüsse, welche den Zustand zu verschieben vermögen, sind von verschiedenartigster Natur. Ohne an dieser Stelle näher auf sie einzugehen, möchte ich nur denjenigen noch erwähnen, der zu einer Erweiterung des eben gezogenen Schlusses führt. Dieser ist die Wärme. Ändert sich die Temperatur, so verschiebt sich der Zustand. Wir können dies aus den Veränderungen des chemischen Reaktionsvermögens, aber ebensogut aus physikalischen Erscheinungen, etwa den Veränderungen der Fluorescenz erschließen. Wir können sogar noch einen Schritt weitergehen und uns klarmachen, daß selbst bei gleichbleibender Temperatur und bei genau festgelegten äußeren Bedingungen Zustandsverschiebungen möglich sind, denn infolge der Wärmebewegung der Moleküle treten im einzelnen Molekül Verschiebungen auf, welche als mehr oder weniger große Zustandsänderungen anzusehen sind. Wir kommen also zu dem einfachen und bündigen allgemeinen Schluß, daß ξ überhaupt bei keinem Stoff einen bestimmten Zahlenwert haben darf.

Damit wird sofort offensichtlich, daß alle jene experimentellen Arbeiten über die Teilbarkeit der Valenz, welche auf die zahlenmäßige Ermittlung der Valenzteilung in gegebenen Stoffen hinzielen, unter Umständen ganz verfehlt sind. Was wir ermitteln können, ist nicht die Größe der Valenzteilung, sondern sind höchstens die Grenzen, zwischen welchen die Valenzteilung schwankt.

6. Angenommen, in irgend welchen Molekülen gäbe es eine oder mehrere Stellen, an welchen dennoch ξ einen bestimmten und unveränderlichen Zahlenwert besitzt, so bedeutet dies, daß diese Stellen Einflüssen unzugänglich sind. Einflüsse, welche sonst von herantretenden fremden Molekülen ausgehen, bestehen in diesen Fällen also nicht, d. h. die betreffenden Stellen des Moleküls sind reaktionsunfähig. Ähnlich läßt sich beweisen, daß, je enger bei vergleichbaren Substanzen die Grenzen, zwischen welchen die Valenzverteilung schwankt, gezogen sind, desto geringer die Reaktionsfähigkeit ist.

Die dargelegten Gesichtspunkte seien kurz als »Prinzip der verschiebbaren Zustände« bezeichnet, welches demnach lautet:

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.

7. Die Leistungen des Prinzips seien an zwei fundamentalen Beispielen gezeigt. Wir stützen uns dabei darauf, daß erstens der Wasserstoff einwertig und zweitens der Kohlenstoff vierwertig ist.

Methyljodid als Beispiel eines reaktionsfähigen Stoffes. Wir bezeichnen die Valenzbeträge des Kohlenstoffes, die sich gegen die drei Wasserstoffatome absättigen, der Reihe nach mit β_1 , β_2 , β_3 , und jenen Valenzbetrag, der das Jod bindet mit β_h . Damit sind jedoch noch keineswegs alle denkbaren Valenzausgleiche erschöpft. Wir haben noch in Rechnung zu nehmen drei Bündel von Valenzlinien, die sich vom Jod gegen die drei Wasserstoffatome erstrecken und β_{h1} , β_{h2} und β_{h3} genannt seien; ferner drei Bündel von Valenzlinien, die zwischen den Wasserstoffatomen verlaufen und vom einen zum andern von ihnen führen und β_{12} , β_{23} und β_{31} heißen mögen. Dann infolge der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs:

$$(1) \quad \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_h = 4,$$

und infolge der Einwertigkeit des Wasserstoffs:

$$(2) \quad \beta_1 + \beta_{12} + \beta_{31} + \beta_{h1} = 1,$$

$$(3) \quad \beta_2 + \beta_{23} + \beta_{12} + \beta_{h2} = 1,$$

$$(4) \quad \beta_3 + \beta_{31} + \beta_{23} + \beta_{h3} = 1.$$

Nach der Strukturchemie gilt das Jod im Methyljodid ebenfalls als einwertig, sodaß zu schreiben wäre:

$$(5) \quad \beta_h + \beta_{h1} + \beta_{h2} + \beta_{h3} = 1.$$

Um nun das neue Prinzip anzuwenden, addieren wir die Gleichungen (2), (3), (4) und (5) und subtrahieren von der Summe die Gleichung (1). Wir erhalten dann, wenn wir noch durch 2 dividieren:

$$(6) \quad \beta_{12} + \beta_{23} + \beta_{31} + \beta_{h1} + \beta_{h2} + \beta_{h3} = 0.$$

Weil die Größen β , da sie ja Valenzbetätigungen messen, niemals negative Werte annehmen können, zerfällt die Gleichung (6) in die nachstehenden:

$$(7) \quad \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = \beta_{h1} = \beta_{h2} = \beta_{h3} = 0,$$

welche zusammen mit den Gleichungen (2), (3), (4) und (5) ergeben:

$$(8) \quad \beta_1 = 1 \quad \beta_2 = 1 \quad \beta_3 = 1 \quad \beta_h = 1.$$

Diese Gleichungen (8) besagen, daß die Valenzabsättigungen der Wasserstoffatome und des Jods gegen den Kohlenstoff den bestimmten und unveränderlichen Wert 1 hätten. Dieses Ergebnis widerspricht unserem Prinzip, denn im Methyljodid als reaktionsfähiger Substanz

müssen mindestens einzelne der Größen β variabel sein. Wir finden also, daß eine Zustandsformel des Methyljodids mit einwertigem Jod nicht aufstellbar ist. Halten wir an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Einwertigkeit des Wasserstoffs fest, *so muß das Halogen im Methyljodid höher als einwertig sein.*

Methan als Beispiel eines reaktionsträgen Stoffes. Die Rechnung gestaltet sich in der gleichen Weise, nur ist in den obigen Gleichungen der Index h , da sich die durch ihn gekennzeichneten Größen β jetzt auf das vierte Wasserstoffatom beziehen, durch den Index 4 zu ersetzen. Die vier Größen $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ und β_4 nehmen den bestimmten Wert 1 an, und somit folgt aus unserm Prinzip, daß *das Methan nicht reaktionsfähig sein darf*, eine Voraussage, welche sich mit den wohlbekannten chemischen Erfahrungen sehr gut deckt.

Allerdings völlig reaktionsunfähig, wie das Prinzip verlangt, ist das Methan nicht. Dies ist jedoch kein Widerspruch gegen das Prinzip, das allgemeinste Gültigkeit beansprucht, sondern beweist nur, daß die Voraussetzung, die Valenzbetätigung des Kohlenstoffs sei genau gleich vier, nicht in vollkommener Strenge zutrifft. Diese Valenzbetätigung ist bei gewöhnlicher Temperatur in sehr großer Annäherung gleich vier, nimmt aber mit steigender Temperatur stetig ab, wie die zunehmende Zersetzbarkeit des Methans¹⁾ zeigt. Eine gründliche Diskussion dieser für die organische Chemie grundlegenden Verhältnisse soll bei einer anderen Gelegenheit gegeben werden. Solange keine höheren Temperaturen in Betracht kommen, kann man die Valenzbetätigung des Kohlenstoffs als streng gleich vier betrachten, und solches ist bei den von mir abgeleiteten Zustandsformeln stets geschehen.

Die systematische Entwicklung von Zustandsformeln und die Beschreibung der dafür erforderlichen Versuche wird in einer Reihe von weiteren Mitteilungen erfolgen. Ich füge hier noch kurz bei, daß auch im Rahmen der Elektronentheorie, falls man diese in die Valenzlehre einbezieht, das Prinzip der verschiebbaren Zustände Geltung verlangt.

Experimenteller Teil.

m-Amino- α -cyan-zimtsäureäthylester.

(Mit Dr.-Ing. Müller.)

Die Substanz wurde durch Reduktion des *m*-Nitro- α -cyan-zimtsäureesters gewonnen, der sich seinerseits durch Kondensation von *m*-Nitro-benzaldehyd mit Cyan-essigsäureäthylester in alkoholischer

¹⁾ M. Mayer und V. Altmayer, B. 40, 2134 [1907].

Lösung mittels Piperidin sehr leicht herstellen ließ¹⁾. Da schon Spuren der *o*- oder *p*-Isomeren die Fluoreszenzbeobachtungen hätten täuschen können, so wurde der *m*-Nitrobenzaldehyd vor seiner Verwendung durch wiederholte Krystallisation aus Benzol und Ligroin sorgfältigst gereinigt. Die Ausbeute an dreimal aus Alkohol umkrystallisiertem Kondensationsprodukt betrug in der Regel das Doppelte vom Gewicht des angewandten Cyanessigesters. Nach verschiedenen Vorversuchen arbeiteten wir folgendes glattes Reduktionsverfahren aus.

10 g Nitroester werden mit 250 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure und 35 g Zinnchlorür am Rückflußkühler etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer silberglänzenden Krystallmasse, die aus dem zinnfreien Chlorhydrat des gewünschten Aminoesters besteht, und aus der nach dem Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure durch Anreiben mit Sodalösung die Base in Freiheit gesetzt wird. Das Produkt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Ligroin orangefarbene Krystalle vom Schmp. 102° und entsteht in einer Ausbeute von fast 8 g.

0.1759 g Subst.: 0.4279 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.1718 g Subst.: 19.2 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₂H₁₃N₂O₂. Ber. C 66.63, H 5.59, N 12.96.

Gef. » 66.34, » 5.72, » 12.95.

Die Substanz ist in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Äther schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Dem erstgenannten Lösungsmittel erteilt sie im Tageslicht eine blaue, den beiden folgenden eine grünlichblaue, dem zuletzt genannten eine gelbgrüne Fluoreszenz. In Benzol fluoresciert sie grün. Im Quecksilberlicht hinter der Blauscheibe erscheint die Fluoreszenz in Hexan stark grün, in Tetrachlorkohlenstoff stark und in Schwefelkohlenstoff schwach gelbgrün, in Benzol stark grünlichgelb, in Äther stark gelb, in Chloroform und in Essigester schwach orange, in Pyridin schwach orangerot. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe rot.

Die Substanz löst sich in heißer verdünnter Salzsäure farblos auf und krystallisiert daraus beim Abkühlen in Form eines rein weißen Chlorhydrats wieder aus. Auch mit anderen Mineralsäuren geht sie weiße Salze ein.

Das Acetylderivat bildet sich leicht bei der Behandlung der Substanz mit Essigsäureanhydrid und wird durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in Form von schwach gelblichen Krystallkörnchen, die bei 143° schmelzen, gewonnen.

¹⁾ Schmp. 134°. Vergl. Riedel, J. pr. [2] 54, 544 [1896]; Sudborough und Lloyd, Soc. 73, 88 [1898].

0.2047 g Sbst.: 0.4873 g CO₂, 0.1045 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₃. Ber. C 65.12, H 5.47, N 10.86.

Gef. » 64.93, » 5.71, » 10.94.

Die Verseifung des Aminoesters zur *m*-Amino- α -cyan-zimtsäure gelingt mit Natronlauge nur schlecht, da die Substanz hierbei *m*-Amino-benzaldehyd, der sich sofort weiter verändert, abzuspalten scheint. Hingegen kommt man mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure und 3 Vol. Wasser) gut zum Ziel. Wir kochten 6 g Aminoester mit 180 ccm verdünnter Schwefelsäure 40 Minuten lang unter Rückflußkühlung, filtrierten das beim Erkalten in weißen Kryställchen sich ausscheidende Sulfat der Aminosäure ab, wuschen es mit wenig Wasser und rieben es in noch feuchtem Zustande mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat an. Das Produkt wurde abgesaugt und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Aus der gelben alkoholischen Lösung erhielt man die *m*-Amino- α -cyan-zimtsäure in fast weißen Nadelchen, die bei 207° unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einem dunklen Rückstand zusammenschmelzen.

0.1349 g Sbst.: 0.3146 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₀H₈N₂O₂. Ber. C 63.80, H 4.28, N 14.90.

Gef. » 63.62, » 4.39, » 14.73.

Die Substanz wird von Sodalösung unter Salzbildung mit stark gelber Farbe aufgenommen. Beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure verwandelt sie sich in den ursprünglichen Aminoester zurück. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

m-Amino-7'-cyan-stilben.

(Mit Dr.-Ing. H. Burckhardt.)

Die Herstellung dieses Stilbenderivates erfolgte auf analogem Wege. *m*-Nitro-benzaldehyd wurde mit Benzylcyanid kondensiert und das so entstandene *m*-Nitro-7'-cyan-stilben wieder mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure reduziert. Das gebildete Chlorhydrat wurde mit Natronlauge umgesetzt und dem Produkte, das noch zinnhaltig war, im Extraktionsapparate mit Äther der Aminokörper entzogen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man gelbliche Kryställchen, die bei 127° schmolzen¹⁾. Größere Krystalle sind ausgesprochen gelb. Die Fluorescenz der Lösungen ist schon oben in der Einleitung beschrieben.

¹⁾ Die Substanz ist schon einige Jahre vor uns, und zwar durch Reduktion mit Eisessig und Eisenpulver, von Hugo Bauer und Hans Moser im hiesigen Laboratorium hergestellt worden; ich unterlasse daher die Wieder- gabe unserer eigenen Analysen.

Zur näheren Charakterisierung der Substanz wurden verschiedene Derivate daraus hergestellt. Die Salze der Base sind alle weiß, gleichfalls das Acetyl- und Benzoylderivat; ersteres schmilzt bei 138° und letzteres bei 156°.

Das Benzolsulfonyl-Derivat, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, wurde durch Auflösen von 5 g Base in 20 g Pyridin und Versetzen dieser Lösung mit 6 g Benzolsulfochlorid gewonnen. Das Produkt wurde durch verdünnte Salzsäure hieraus isoliert und war nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle völlig weiß. Schmp. 123 g. Ausbeute 6.8 g.

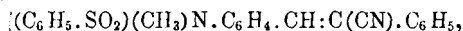
0.1816 g Subst.: 12.7 ccm N (21°, 740 mm). — 0.1909 g Subst.: 0.1230 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}N_2SO_2$. Ber. N 7.78, S 8.90.

Gef. » 7.71, » 8.85.

Dieses Derivat ist für die Auxochromtheorie von mannigfachem Interesse, denn es beweist, daß die Gruppe $NH(SO_2 \cdot C_6H_5)$ sich als ein dem Hydroxyl ähnliches Auxochrom verhält. Es löst sich in verdünnter Lauge mit gelber Farbe und wird daraus durch Säuren wieder rein weiß ausgefällt. Da die Gruppe in *meta*-Stellung zum Chromophor steht, kann keine chinoide Umlagerung in die Salz-bildung hereinspielen. Die gelben alkalischen Lösungen zeigen keine sichtbare Fluoreszenz.

Der Methyläther des Benzolsulfonyl-Derivats,



entsteht leicht beim Schütteln einer gelinde erwärmten Lösung in der 15-fachen Menge 5-proz. Natronlauge mit überschüssigem Dimethylsulfat. Diese leichte Methylierbarkeit des Benzolsulfonyl-Derivats kennzeichnet ebenfalls die Analogie zwischen der Gruppe $NH(SO_2 \cdot C_6H_5)$ und dem Hydroxyl. Der Methyläther ist weiß und schmilzt bei 105°.

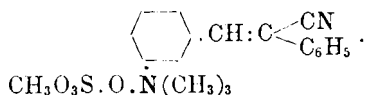
0.2044 g Subst.: 14.0 ccm N (17°, 730 mm). — 0.1901 g Subst.: 0.1210 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}N_2SO_2$. Ber. N 7.49, S 8.57.

Gef. » 7.59, » 8.74.

In dem Wunsch, auch das Dimethylderivat der Base der optischen Untersuchung dienstbar zu machen, behandelten wir sie mit Dimethylsulfat und erhielten einen gelben öligen Körper, der wohl die gesuchte Substanz darstellt, bis jetzt aber noch nicht in analysenreinen Zustand gebracht wurde. Als wir unter Abänderung der Versuchsbedingungen die Base mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat in Gegenwart von Magnesia usta 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzen und nachher die entstandene fast weiße Masse nach dem Absaugen mit heißem Alkohol extrahierten, erfüllte sich letzterer beim Abkühlen mit einem dicken Krystallbrei. Die so

erhaltene Substanz wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß und schmolz dann unter Gelbfärbung bei 172°. Sie ist das quartäre Ammoniumsalz von folgender Formel:



0.1849 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 738 mm). — 0.1906 g Sbst.: 0.1173 g BaSO₄.

C₁₉H₂₂N₂SO₄. Ber. N 7.49, S 8.57.

Gef. » 7.54, » 8.45.

Dieses Salz löst sich leicht in heißem Alkohol oder Wasser. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Zusatz von Jodkalium ein gelbliches Jodmethylat ausgeschieden, das seine Farbe beim Umkrystallisieren aus Alkohol ganz verliert und zwischen 159° und 162° unter Zersetzung schmilzt. Die Zersetzung besteht in einer Abspaltung von Methyljodid und führt zu dem gewünschten Dimethylderivat der Aminobase, das jedoch auch auf diesem Wege als gelbes, nicht vollkommen reines Öl entsteht.

Diese quartären Ammoniumsalze sind in Anbetracht ihrer Farblosigkeit ein neuer Beweis dafür, daß beim Übergang aus dem 3- in den 5-wertigen Zustand der Stickstoff seine auxochromen Funktionen einbüßt.

2.5-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäureäthylester.

(Mit Dr.-Ing. Emil Meyer.)

Den für diese und die nachfolgenden Substanzen erforderlichen 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd haben wir nach der Gattermannschen Synthese hergestellt. Ein käufliches Präparat erwies sich als unbrauchbar, da es in der Hauptsache aus unverändertem Hydrochinon-dimethyläther bestand.

Zu einer Lösung von 4.5 g rohem Dimethoxybenzaldehyd und 3 g Cyanessigester in 6 ccm absolutem Alkohol wurden 6 Tropfen Piperidin gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrte das Reaktionsgemisch unter Erwärmung zu einer intensiv gelben Krystallmasse, die nach dem Absaugen dreimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 6 g. Schmp. 85°. Der Zusatz von Piperidin ist nicht unbedingt nötig; schon bloßes längeres Erwärmen der Reaktionsmischung genügt für die Bildung der Substanz in guter Ausbeute.

0.2029 g Sbst.: 0.4799 g CO₂, 0.1072 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 726 mm).

C₁₄H₁₅NO₄. Ber. C 64.37, H 5.74, N 5.36.

Gef. » 64.50, » 5.92, » 5.45.

Das so hergestellte Präparat ist orangefarben, entpuppt sich aber bei näherer Betrachtung als ein wechselndes Gemisch von orangefarbenen und von gelben Krystallen, die man mit der Pinzette leicht aus einander lesen kann. Als sehr empfehlenswert erwies sich hierbei das Arbeiten im Quecksilberlicht hinter einer Blauscheibe, denn dank ihrer viel stärkeren Fluorescenz heben sich nun die gelben Krystalle mit leuchtend grünlichgelbem Lichte von den daneben kaum sichtbaren orangefarbenen ab. Selbst sehr geringe Spuren der ersteren vertragen sich auf diese Weise schon bei flüchtigem Anblick. Die gelbe Form zeigte keinen eigenen Schmelzpunkt; von 70° ab beginnt sie sich deutlich zu röten; bei 78° scheint sie völlig in die orangefarbene verwandelt und schmilzt dann wie diese bei 85°. Krystallisiert man eine der Formen, etwa aus Alkohol, ohne besondere Vorsichtsmaßregel um, so erhält man zumeist ein orangefarbenes Gemisch, das vorwiegend aus den orangefarbenen Formen besteht. Läßt man die kalt gesättigte alkoholische Lösung langsam bei Zimmertemperatur abdunsten, so scheidet sich die gelbe Form in dicken Krystallen aus, welche, falls man die manchmal in geringer Menge sich gleichzeitig ansetzenden orangefarbenen Krystalle durch vorübergehendes, kurzes, gelindes Anwärmen wieder in Lösung bringt, von letzteren ganz frei sind. Gelbe Krystalle ließen sich in reiner Form auch dadurch gewinnen, daß man heiße Lösungen z. B. in Ligroin möglichst rasch abkühlte; sie waren aber sehr empfindlich, denn wenn die Flüssigkeit, in welcher sie sich befanden, nur mäßig erwärmt wurde, röteten sie sich plötzlich.

Beide Modifikationen ergeben gleichfarbene und gleichfluoreszierende Lösungen. Im Tageslicht beobachtet, ist in Ligroin und Hexan, worin sie sehr schwer löslich sind, die Fluorescenz blauviolett; in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Äther, worin sie leichter löslich sind, ist die Fluorescenz blau. Benzol löst sehr leicht mit grünlich-blauer Fluorescenz. Leicht lösen ferner Chloroform, Pyridin und Aceton und zwar mit grüner Fluorescenz. In Alkohol, welcher die beiden Formen weniger leicht löst, fluorescieren sie gelblichgrün. Die Lichtemission ist in allen untersuchten Lösungsmitteln, zu denen neben den hier mitgeteilten noch zahlreiche andere kommen, sehr kräftig, so daß die Substanz zu den schönsten Beispielen für den Fluorescenzwechsel gehört.

Die 2,5-Dimethoxy- α -cyan-zimtsäure entsteht beim vorsichtigen Verseifen des Esters. Die Lösung von 1 g Ester in 10 ccm Alkohol wird mit 2 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt, kurz aufgekocht und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Die klare, eventuell filtrierte

Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0.5 g. Schmp. 227°.

0.2082 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{12}H_{11}NO_4$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.16.

Die Säure bildet orangefarbene Nadelchen, die hinter der Blauscheibe ganz schwach orangegelb fluorescieren und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Das in ihrem Carboxyl enthaltene Hydroxyl zeigt frappant die Inversion der Auxochrome¹⁾, Während die alkoholische Lösung der Säure gelb ist und grün fluoresciert, ist jene des Natriumsalzes fast farblos und fluoresciert blau. Es schiebt sich also beim Übergang von OH zu ONa, d. h. bei der Verstärkung des nicht direkt am Benzolring haftenden Auxochroms sowohl die Lichtabsorption wie die Lichtemission nach kürzeren Wellen zurück.

[2.5-Dimethoxy-benzal]-malonitril.

Die Lösung von 0.8 g Malonitril und 1.6 g rohem 2.5-Dimethoxybenzaldehyd in 2 ccm absolutem Alkohol wird mit einem Tropfen Piperidin versetzt. Die intensiv gelb gewordene Flüssigkeit erstarrt nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol orangefarbene Blättchen bilden. Ausbeute 2 g. Schmp. 110°. Die Kondensation vollzieht sich auch ohne Zusatz von Piperidin.

0.2019 g Sbst.: 0.4969 g CO_2 , 0.0859 g H_2O . — 0.2099 g Sbst.: 25 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 67.29, H 4.69, N 13.08.

Gef. » 67.12. » 4.77, » 13.21.

Der Körper fluoresciert im festen Zustand hinter der Blauscheibe orangegelb. In Ligroin und Hexan, worin er sehr schwer löslich ist, fluoresciert er im Tageslicht intensiv blau; Äther und Benzol lösen ihn viel leichter und mit blaugrüner Fluorescenz. Sehr leicht wird er von Chloroform, Aceton und Pyridin und zwar mit grüner Fluorescenz aufgenommen. In Alkohol, der ihn viel schwerer löst, fluoresciert er grüngelb. Die Fluorescenz ist überall sehr kräftig. Versuche, die Substanz in zwei verschiedenen Modifikationen zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

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

(Mit Dipl.-Ing. A. Jeutter.)

Wir haben festgestellt, daß Cyan-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ sich sehr leicht mit Aldehyden kondensiert und werden demnächst ausführlich darüber berichten. Um zu der hier genannten Substanz

¹⁾ H. Kauffmann, B. 40, 2351 [1907]; siehe auch: Die Valenzlehre, S. 522.

zu gelangen, lösten wir 5.8 g Cyan-acetophenon und 6.6 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd in 20 ccm Alkohol und fügten 2 Tropfen Piperidin hinzu. Nach wenig Minuten schied sich ein Brei orangefarbener Krystalle aus, die dreimal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug 10 g.

0.2038 g Subst.: 0.5506 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.2123 g Subst.: 9.4 ccm N (24°, 745 mm).

C₁₈H₁₅NO₃. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.

Gef. » 73.68, » 5.02, » 4.89.

Das Produkt ist ein Gemisch gelber und orangeroter Krystalle. Beim Umkrystallisieren, auch aus anderen Lösungsmitteln, bekamen wir manchmal bald die eine, bald die andere Form, ohne daß es aber bis jetzt uns gelungen ist, die ausschlaggebenden Versuchsbedingungen zu erkennen. Die orangerote Form schmilzt glatt bei 130°; die gelbe schmilzt bei 124°, aber nur teilweise, und wird bei allmählicher Steigerung der Temperatur wieder fest, um schließlich bei 130° definitiv zu schmelzen. Beide Formen zeigen, nachdem sie einmal geschmolzen gewesen sind, den gleichen Schmelzpunkt von 130°. Hinter der Blauscheibe fluoresciert die orangerote Form mäßig orange, die gelbe dagegen prächtig gelbgrün.

An den Lösungen konnten wir keinen Unterschied feststellen. In Pyridin, Aceton und Chloroform sind die Präparate leicht löslich, bei den beiden ersteren mit grüngelber, beim letzteren mit grüner Fluorescenz. In Benzol und in Äther ist die Fluorescenz blaugrün; in Äther ist die Substanz ziemlich schwer löslich. Die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff fluorescieren grünblau. In Alkohol, worin die Substanz in der Kälte wenig löslich ist, besteht schwache gelbe Fluorescenz. Auch in den anderen Lösungsmitteln ist zumeist die Fluorescenz erheblich schwächer als in den entsprechenden Lösungen des zuvor beschriebenen 2.5-Dimethoxybenzal-malonitrils; sie ist z. B. in Ligroin, welches die Substanz äußerst schwer löst, von so geringer Intensität, daß man sie ohne besondere Hilfsmittel nicht feststellen kann.

Zum Schluß sei noch beigefügt, daß von den wichtigsten der hier beschriebenen Stoffe photographisch das Absorptionsspektrum ermittelt wurde. Die Veröffentlichung der Spektrogramme wird später in einem anderen Zusammenhange erfolgen.