

sättigung chinoide Bindungen entstehen. Der negative Aminstickstoff wird infolge Absättigung mit Natrium stark positiv und damit befähigt, mit dem paraständigen, ungesättigten Carbonyl-Sauerstoff unter Salzbildung in fünfwertigen Ammonium-Stickstoff überzugehen, und dadurch wird sich ein inneres Salz (Formel XI) bilden.

Hier wirken also zur Farbvertiefung von rot nach blauschwarz sowohl das chinoide Chromophor als auch die Salzbildung mit.

Die Konstitution des Natriumsalzes des Sulfuryl- α -indol-indigos ergibt sich nach diesen Ausführungen von selbst. Es entsteht in wässriger Lösung, ist deshalb kein *N*-Salz. Die Frage, ob es ein α - oder ein β -*O*-Salz ist, ist aber von mir gelegentlich seiner Beschreibung aufs eingehendste erörtert¹⁾.

Ich habe dort überzeugend die Gründe für ein α -*O*-Salz dargetan, und es besteht daher kein Anlaß, die neue Indigoformel aufzugeben. Das α -*O*-Salz kann kein anderes Chromophor haben, als den betainartigen chinoiden Kern.

Die Hellerschen Behauptungen wären damit entkräftigt.

79. Hugo Kauffmann: Chromophore mit auxochrom-ähnlicher Funktion.

(Eingegangen am 12. Februar 1917.)

1. Einerseits aus der Tasche, daß Nitroderivate des Stilbens farbig sind, andererseits aus dem Umstand, daß das Stilben selbst violettes Lumineszenzvermögen besitzt, habe ich schon vor geraumer Zeit²⁾ den Schluß gezogen, daß das einwertige Radikal Styryl, .CH:CH.C₆H₅, mit auxochromähnlichen Eigenschaften ausgestattet sei. Wie durch den Eintritt von echten Auxochromen in das Nitro- und das Dinitrobenzol, so entstehen auch durch den Eintritt des Styryls gelbe Substanzen. Um diese Auffassung zu klären und sicher zu stellen, habe ich im Verein mit verschiedenen Mitarbeitern Untersuchungen ausgeführt, in deren Verlauf man allmählich mehr und mehr dazu überging, auch andere Atomgruppen in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Die Auffassung hat sich als voll berechtigt herausgestellt und zu dem Nachweis hinübergeleitet, daß es Chromophore gibt, die neben ihrer chromophoren zugleich noch eine auxochrome Wirksamkeit entfalten können.

¹⁾ B. 49, 1412 [1916].

²⁾ »Die Valenzlehre«, S. 496 (Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1911).

2. Die Aufgabe wurde in der Weise in Angriff genommen, daß man zunächst den Einfluß des Styryls auf die Fluorescenz näher studierte. Dieser Einfluß tritt schon an der einfachsten der zu untersuchenden Substanzen, am Stilben selbst, das sich ja als ein styryl-substituiertes Benzol auffassen läßt, deutlich hervor. Er ist wie bei einem echten typischen Auxochrom beschaffen und besteht in einer Verschiebung der ultravioletten Fluorescenz des Benzolkerns an die Sichtbarkeitsgrenze des Spektrums. Das Auge vermag an einer alkoholischen Stilbenlösung eine schwache violette Fluorescenz zu erkennen, die sich, wie aus photographischen Aufnahmen hervorgeht, als schmales Band ins angrenzende Ultraviolett hinein erstreckt. Am festen Stilben kommt die violette Fluorescenz kräftig zum Vorschein.

Diese Beweisführung genügt noch nicht. Die Fluorescenz der Stilbenlösung ist auch im Ultraviolett nicht stark und legt den Einwand nahe, daß dabei das Styryl vielleicht nur als Chromophor, etwa wie das Cyan, wirke. Benzonitril zeigt, wie Ley und v. Engelhardt beobachteten¹⁾, die ultraviolette Fluorescenz des Benzolkerns, welche wie im Stilben im Vergleich zu der des Benzols nach längeren Wellen vorgerückt ist, noch in voller Höhe. Das Cyan schließt sich also anscheinend der großen Mehrzahl von Chromophoren, durch deren Eintritt in das Benzol die Fluorescenz des Kerns ganz oder fast ganz ausgelöscht wird, durchaus nicht an. Trotzdem ist es ein unzweifelhafter Chromophor und höchstens ein nur ganz schwaches Auxochrom, denn andernfalls müßten die Nitro-benzonitrile farbige Stoffe sein.

3. Der genauere Beweis beruht auf dem Verteilungssatz der Auxochrome²⁾ und bringt den Unterschied zwischen Styryl und Cyan klar zum Ausdruck. Wir brauchen nicht den ganzen Verteilungssatz, sondern nur den auf chromophorfreie Benzolderivate sich beziehenden Teil, der folgendermaßen lautet: »Führt man in das Benzol in *para*-Stellung zu einem schon vorhandenen noch ein zweites typisches Auxochrom ein, so besteht auch in diesem Diderivat Fluorescenz; sie ist noch weiter nach längeren Wellen verschoben und sehr intensiv.«

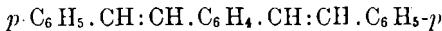
Führt man in das Benzonitril eine zweite Cyangruppe in *para*-Stellung ein, so erhält man eine Substanz, die unter gleichen Bedingungen untersucht keine Fluorescenz zu erkennen gibt. Gemeinsam mit Hrn. Weischedel habe ich dieses Nitril der Terephthalsäure geprüft, aber bei einer Exposition von 15 Minuten einer mit Quecksilberlicht be-

¹⁾ Ph. Ch. 74, 39 [1910].

²⁾ Z. El. Ch. 18, 481 [1912]. — »Die Valenzlehre«, S. 504. — Siehe auch: B. 39, 2722 [1906]; 44, 2386 [1911]. — Die neueren Arbeiten über den Verteilungssatz der Auxochrome konnten infolge des Krieges leider bis jetzt noch nicht veröffentlicht werden.

strahlten, H_2O -alkoholischen Lösung keine Einwirkung auf die photographische Platte wahrnehmen können. Hiernach reiht sich also das Cyan dennoch den Chromophoren an, welche die Fluorescenz des Kerns auslöschen; der auslösende Einfluß ist eben nur nicht so stark entwickelt, und darum ist diese Gruppe zweimal einzuführen.

Ganz anders das Styryl! Gemeinsam mit Hrn. Dr.-Ing. Adolf Jeutter habe ich das *p*-Distyrylbenzol:



dargestellt und damit einen neuartigen farbigen Kohlenwasserstoff von ganz hervorragendem Fluorescenzvermögen gewonnen. Die Substanz entsteht leicht aus Terephthalaldehyd mit Hilfe von Magnesiumbenzylchlorid. Sie bildet blaßgelbe Krystalle mit gelb-grüner¹⁾ Fluorescenz und erteilt den Lösungsmitteln eine leuchtende blauviolette Fluorescenz, die sogar noch bei höherer Temperatur äußerst intensiv ist. Diese prächtige, weit ins sichtbare Gebiet hereinragende Fluorescenz ist ein unmittelbarer und schöner Beweis dafür, daß das Styryl unter die Auxochrome einzureihen ist.

4. Als Luminophor, d. h. als Sitz des Emissionsvermögens, muß der mittlere Ring der Verbindung betrachtet werden. Diese Ansicht stützt sich darauf, daß beim stufenweisen Ersatz der beiden Styrole durch echte Auxochrome die Fluorescenz bestehen bleibt. Gelangen beide Styrole zum Ersatz, dann erhält man Verbindungen mit zwei zu einander *para*-ständigen Auxochromen, also Stoffe, deren Fluorescenzvermögen längst bekannt ist. Zu untersuchen war somit nur noch der Fall, daß nur ein einziges Styryl ersetzt wird. Als ersetzendes Auxochrom habe ich die Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gewählt und daher das *p*-Dimethylamino-stilben einer umfangreicheren Prüfung unterzogen. Diese Substanz wurde schon vor 12 Jahren von Franz Sachs und Ludwig Sachs dargestellt²⁾, die jedoch über deren Fluorescenz keinerlei Angaben machen. Sie ist in der Tat durch ein sehr großes Fluorescenzvermögen ausgezeichnet; in festem Zustande fluoresciert sie ziemlich kräftig und grünlichblau¹⁾ und in Lösungen blau bis violett. Sie zeigt dank der vorhandenen Aminogruppe ausgesprochenen Fluorescenzwechsel; in Alkoholen fluoresciert sie intensiv blau und in indifferenten Lösungsmitteln mehr violett.

5. Trotz seines auxochromähnlichen Charakters gehört jedoch auch das Styryl zu den Chromophoren. Dies ergibt sich einmal aus der bekannten Erfahrung, daß der Eintritt von echten Auxochromen in das Stilben Farbe hervorrufen kann; das 2,4-Diaminostilben ist

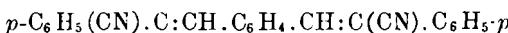
¹⁾ Hinter der Blauscheibe beobachtet.

²⁾ B. 38, 515 [1905].

hellgelb¹⁾). Nun aber auch aus dem Befund, daß das *p*-Distyrylbenzol nicht mehr weiß, sondern bereits deutlich gelb ist. Im Styryl hat man also eine Atomgruppe, in welcher auxochrome und chromophore Funktionen mit einander vereinigt sind.

So stark die auxochromen Eigenschaften des Styryls hervortreten, so schwach sind seine chromophoren entwickelt. So ist das *p*-Dimethylamino-stilben noch weiß und das 1.3-Distyryl-2.4-diamino-benzol²⁾, obwohl es den Styryl-Chromophor sogar zweimal enthält, nur hellgelb. Angesichts dieser Verhältnisse taucht die Frage auf, ob nicht die Ausübung der einen Funktion die der anderen behindere. Die Beantwortung der Frage, die vermutlich zu verneinen ist, erfordert vor allem ein Fahnden nach weiteren derartigen Chromophoren und insbesondere die Ableitung von allgemeinen Regeln, welche die Festlegung quantitativer Beziehungen anbahnen.

6. Ausgehend von der Erwägung, daß dem Cyan eine nur geringe Fluorescenz-auslöschende Wirkung innewohnt, hoffte ich, durch Einführung des Cyans in das Styryl zu einem neuen Chromophor zu gelangen, über dessen auxochromen Charakter man durch Fluorescenzbetrachtungen aufgeklärt werden konnte. Die Erwartungen wurden nicht enttäuscht. Dieser neue, durch Kombination entstandene Chromophor ist der Rest .CH:C(CN).C₆H₅ des α -Phenyl-acrylsäurenitrils, der der Kürze halber einfach Cyan-styryl genannt sei. Die hier in erster Linie interessierende Verbindung, die ihn in *para*-Stellung zu sich selbst zweimal enthält, nämlich das Dicyan-distyrylbenzol:



bildet sich leicht bei der Kondensation von Terephthalaldehyd mit Benzylcyanid. Das Produkt ist citronengelb und zeigt im festen Zuge eine leuchtende gelbe Fluorescenz³⁾.

Das das Cyanstyryl nur einmal enthaltende α -Phenyl-zimtsäure-nitril, C₆H₅.CH:C(CN).C₆H₅, fluoresciert nicht⁴⁾. Die Fluorescenz des Benzolkerns wird also durch den einmaligen Eintritt dieser chromophoren Atomgruppe bis zur Unmerklichkeit heruntergedrückt; da sie aber beim nochmaligen Eintritt wieder mit erneuter Kraft aufflammmt, so hat man das Cyan-styryl zu den Auxochromen zu zählen. Ebenfalls in gelöstem Zustande zeigt das Dicyan-distyrylbenzol Fluorescenz, die z. B. in Benzol und Chloroform blau ist.

¹⁾ J. Thiele u. R. Escales, B. 34, 2844 [1901].

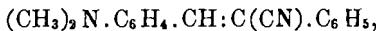
²⁾ W. Borsche, A. 386, 351 [1912].

³⁾ Hinter der Blauscheibe beobachtet.

⁴⁾ Die Fluorescenz dieser Substanz müßte, wie aus dem Vergleich mit dem Stilben folgt, ungefähr im Blau gelegen sein.

Auch in anderen Verbindungen offenbart das Cyanstyryl seine auxochromen Funktionen. Dem Nitrobenzol einverleibt erzeugt es einen stark farbigen Stoff, nämlich das orangefarbene *p*-Nitro- α -phenyl-zimtsäurenitril, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH:C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und wirkt in Anbetracht, daß das *p*-Nitro-dimethylanilin nur gelb ist, sogar kräftiger auxochrom als die Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Um mich zu vergewissern, daß die Färbung dieser schon von H. V. Frost¹⁾ beschriebenen Verbindung nicht von Verunreinigungen herrührt, habe ich sie aus verschiedenen Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von Tierkohle wiederholt umkristallisiert, konnte aber keine Aufhellung bemerken.

7. Um nun auch die chromophoren Eigenschaften des Cyanstyryls kennen zu lernen, habe ich Hrn. Dr.-Ing. Emil Meyer veranlaßt, das *p*-Dimethylamino- α -phenyl-zimtsäurenitril:



darzustellen. Die Substanz, die wir ohne Schwierigkeiten aus Dimethylamino-benzaldehyd und Benzylecyanid gewonnen, ist zum Unterschied von dem noch weißen, cyanfreien, analogen Stilbenderivat bereits durch intensive und zwar durch citronengelbe Farbe ausgezeichnet. Die alkoholische Lösung ist gleichfalls gelb und zeigt bei der spektrographischen Untersuchung ein im Blau beginnendes Absorptionsband, dessen Maximum bei etwa $385 \mu\mu$ liegt. Der Eintritt des Cyans hat also die chromophoren Funktionen des Styryl-Skeletts stark erhöht.

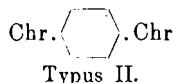
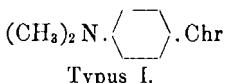
Das *p*-Dimethylamino- α -phenyl-zimtsäurenitril besitzt in festem Zustande ein ganz außerordentliches Fluoreszenzvermögen. Die Krystallbättchen fluorescieren schon im zerstreuten Tageslicht leuchtend gelbgrün mit einer Pracht, die sich mit der des Bariumplatincyanurs messen kann. Leuchtschirme, die mit Hilfe der Substanz verfertigt sind, eignen sich gut zu schönen Lumineszenzversuchen und sprechen noch auf über 12 cm Entfernung von 5 mg Radiumbromid auf dessen β -Strahlen an. Röntgenstrahlen rufen ein nur schwaches Leuchten hervor, so daß die Substanz trotz ihrer schönen optischen Eigenschaften leider nicht dazu berufen ist, das teure Platinsalz in der Technik zu ersetzen.

Mit dem Bariumplatincyanür teilt die Substanz die merkwürdige Eigenschaft, daß die herrliche Fluoreszenz nur an den festen Zustand geknüpft ist. Ihre Lösungen fluorescieren nur noch sehr schwach. Genauer untersucht wurde die alkoholische Lösung, die anfänglich für nicht fluorescierend gehalten wurde und eine deutliche Fluoreszenz, die blau ist, erstmals zu erkennen gab, als man Quarzgefäß und als Lichtquelle den Eisenbogen verwendete. Die Lösung mußte weitgehend verdünnt werden und besaß schließlich die Konzentration $1/10\,000$.

¹⁾ A. 250, 161 [1889]. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher, nämlich bei 119° .

8. Nachdem die Existenz von auxochromähnlichen Chromophoren sicher festgestellt war, wurde der naheliegende Gedanke verfolgt, ob man nicht auch völlig unabhängig von Fluorescenz-Betrachtungen die Forschung fortsetzen und ausdehnen kann. Dies ist in der Tat möglich, und den Weg hierzu weisen die am Styryl und Cyanstyryl gesammelten Erfahrungen, sobald man sich klar macht, worin die besonderen Wirkungen einer Gruppe, die sich gleichzeitig chromophor und auxochrom betätigt, bestehen werden.

Wir erinnern uns daran, daß keines der bekannten Auxochrome, wenn es im Benzol an dessen Ring gekettet wird, Farbe hervorzurufen vermag. An diese Tatsache wollen wir anknüpfen und zuerst nur solche Chromophore untersuchen, bei deren einmaligem Eintritt in das Benzol sich gleichfalls noch keine Farbe bemerkbar macht. Diese Voraussetzung trifft für das Styryl und ebenso für das Cyanstyryl zu, denn wie das Stilben ist auch α -Phenyl-zimtsäurenitril rein weiß. Wir vergleichen nun folgende *para*-ständige Substituenten enthaltende Verbindungen, in welchen das Symbol »Chr« einen derartigen Chromophor bedeutet, auf Grundlage der Auxochromregeln miteinander.



Im Typus I bestätigt sich das starke Auxochrom $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gegen den Chromophor in ganz normaler Weise, und zwar gleichgültig, ob der letztere mit auxochromen Eigenschaften ausgestattet ist oder nicht; denn diese Eigenschaften können ja keine fargebende Rückwirkung auf die Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ausüben, da die Gruppe kein Chromophor ist.

Beim Typus II ist die Sachlage eine andere. Stellt das Symbol »Chr« einen gewöhnlichen Chromophor vor, so besteht zwischen den beiden Substituenten keine auf eine wesentliche Änderung der Farbe hinzielende Wechselwirkung¹⁾. Das *p*-Dinitrobenzol ist ebensowenig durch tiefere Farbe ausgezeichnet wie das Nitrobenzol. Hat hingegen der Chromophor zugleich auxochrome Funktionen, so wirkt der eine Substituent auf den anderen wie sonst ein Auxochrom auf einen Chromophor ein und spornt damit den letzteren zur Farbvertiefung an. Daraus folgt, daß in Verbindungen vom Typus II das Auftreten stärkerer Färbungen auf das Vorhandensein auxochromer Funktionen des Chromophors hinweist.

¹⁾ Der zwischen die Chromophore eingeschobene Benzolring scheint hier der Farbenentwicklung sogar hemmend entgegenzutreten. Ich erinnere daran, daß Glyoxal gelb, aber Terephthalaldehyd weiß ist. Ebenso ist Benzil gelb und *p*-Dibenzoyl-benzol weiß.

Voraussetzung bei diesem Satze ist, wie wiederholt sei, daß jene Verbindung, die den Chromophor nur einmal enthält, noch farblos ist. Andernfalls kann man erst, wenn die bei der Hinzufügung des zweiten Substituenten erfolgenden Farbänderungen und Absorptionsverschiebungen genauer untersucht sind, einen Schluß ziehen.

Der Vergleich von Typus II mit I ermöglicht Anhaltspunkte über die Größenordnung der auxochromen Funktion zu gewinnen. Ist der Chromophor ohne auxochrome Funktionen, dann ist die Verbindung I, wie aus dem Vorangeschickten folgt, wesentlich vertiefter farbig als die Verbindung II. Das *p*-Nitro-dimethylanilin ist intensiv gelb und das Dinitrobenzol fast farblos. Ist jedoch der Chromophor im Besitz von auxochromen Funktionen, die hoch entwickelt sind, so kann sehr wohl das Bild sich umkehren und nun die Verbindung II die vertieferte Farbe annehmen. Man darf daher aussprechen, daß die auxochrome Funktion eines Chromophors, dessen Verbindungen vom Typus II gleich oder vertiefter farbig sind als die vom Typus I, sehr kräftig und von Größenordnung der Wirksamkeit des echten Auxochroms $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist.

9. Unter Zuhilfenahme dieser beiden soeben abgeleiteten Sätze habe ich zahlreiche Chromophore durchgeprüft und bin bei mehreren tatsächlich auxochromen Funktionen begegnet. Da dabei immer wieder Fluorescenzerscheinungen angetroffen wurden, so sind in der nachfolgenden die seitherigen Ergebnisse zusammenfassenden Tabelle diese Erscheinungen mit aufgezählt. Sämtliche Angaben beziehen sich auf die festen Körper und bei der Fluorescenz auf Beobachtungen hinter der Blauscheibe.

	Chromophor	(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .Chr		Chr.C ₆ H ₄ .Chr	
		Farbe	Fluorescenz	Farbe	Fluorescenz
1.	CH:CH.C ₆ H ₅	weiß	ziemlich stark grünlichblau	blaßgelb	stark gelbgrün
2.	CH:C(CN)C ₆ H ₅	citronengelb	intensiv leuchtend grünblau	citronegelb	leuchtend gelb
3.	CH:C(CN)CO ₂ C ₂ H ₅	orange	leuchtend orange	grünlich-hellgelb	leuchtend gelbgrün
4.	CH:C(CN) ₂	ziegelrot	stark orangefarbt	gelb	stark gelb
5.	CH:C(CN)CO.C ₆ H ₅	ziegelrot	leuchtend ziegelrot	orangegegelb	sehr schwach, undeutlich gelb
6.	CH:C^{CO}_{CO}>C ₆ H ₄	tiefrot	mäßig purpurrot	orange	stark orange

Die den Chromophor nur einmal beherbergenden Stammsubstanzen sind mit Ausnahme der zum fünften gehörenden alle bekannt¹⁾). Dieser noch fehlende Stoff, das Benzal-cyanacetophenon wurde daher dargestellt und, wie die Voraussetzung verlangt, als weiß befunden.

Die Nomenklatur verschiedener der in der Tabelle aufgezählten Stoffe gestaltet sich recht schwierig, und um sie weniger schleppend zu machen, schlage ich für den Rest $C_6H_4(CH_3)_2$, der Phthalaldehyd den Namen »Phthalal« vor. Dementsprechend wird die Verbindung vom Typus II z. B. beim fünften Chromophor »Terephthalal-di-cyanacetophenon« und beim sechsten »Terephthalal-di-indandion« genannt. Über andere, nicht in der Tabelle sich findende Phthalalverbindungen wird später berichtet werden.

10. Die auxochrome Wirksamkeit der in der Tabelle genannten Chromophore ist von sehr ungleicher Größe. Wendet man den zweiten der oben entwickelten Sätze an, so ergibt sich, daß nur der erste und der zweite Chromophor, also, wie schon vorher aufgedeckt wurde, das Styryl und das Cyanstyryl sich der Gruppe $N(CH_3)_2$ an die Seite stellen können. Bei den vier anderen Chromophoren ist die Farbe des Typus II lange nicht so vertieft wie die des Typus I, und dies beweist, daß ihre auxochromen Eigenschaften viel kleiner als die der Gruppe $N(CH_3)_2$ sind.

Die Tabelle gibt noch zu einer allgemeinen Bemerkung von prinzipieller Bedeutung Veranlassung. Die Wirksamkeit eines Auxochroms kann durch die Verschiebung nach längeren Wellen gemessen werden, welche die Fluorescenz des Benzolkerns erleidet. Dies ist natürlich allein unter der Vorbedingung zulässig, daß man entweder nur Stoffe ohne Chromophore oder nur Stoffe mit ein und demselben Chromophor mit einander vergleicht, und gerade diese Vorbedingung ist, wenn man auxochromähnliche Chromophore gegen einander abwägt, nicht mehr erfüllt. Kümmert man sich um diese Vorbedingung nicht, so verstrickt man sich in grobe Irrtümer. Beispielsweise wäre es ganz fehlerhaft, aus der Tatsache, daß das Distyrylbenzol gelbgrün und das Terephthalal-di-indandion orange, also längerwellig, fluoresciert, den Schluß zu ziehen, daß der 6. Chromophor stärker auxochrom als das Styryl sei. Die Stoffe enthalten nicht den gleichen Chromophor, und ihr Vergleich gestattet daher keine Aussage über die Größe auxochromer Funktionen.

¹⁾ Das Benzal-indandion ist nach den Angaben seiner Entdecker gelblich. W. Wislicenus u. A. Kötzle, A. 252, 75 [1889]. Mein Präparat verhält sich ebenso. Bei allen Vergleichen sind die Farbenkontraste so groß gewählt, daß dieser gelbliche Ton nicht ins Gewicht fällt.

11. Um beim 5. und 6. Chromophor über den Grad des auxochromen Charakters noch etwas näheren Aufschluß zu bekommen, zog ich geeignete Nitro- und Methoxylderivate zum Vergleich heran. Es wurden das *p*-Nitrobenzal-cyanacetophenon und das *p*-Nitrobenzal-indandion hergestellt. Das erstere ist hellgelb, das andere grünlichgelb; beide sind also unzweifelhaft vertiefter farbig als *p*-Nitro-anisol, das bekanntlich weiß ist. Hieraus ergibt sich, daß bei beiden Chromophoren die auxochrome Funktion immer noch etwas größer als die des Methoxyls ist.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch auf einem ganz anderen Wege. Betrachtet man Verbindungen vom Typus I, in welchen als echtes Auxochrom nicht die Gruppe $N(CH_3)_2$, sondern das Methoxyl OCH_3 eingeführt ist, und stellt sich bei ihnen heraus, daß sie weniger vertieft farbig als der Typus II sind, so ist, ähnlich wie oben, wieder zu schließen, daß die auxochrome Funktion des Chromophors von gleicher Größenordnung oder größer ist als die des Methoxyls.

Das *p*-Methoxybenzal-cyanacetophenon ist nur hellgelb, das Terephthalal-di-cyanacetophenon dagegen orangegelb. Der Typus II hat somit die vertieftere Farbe. Die gleiche Sachlage treffen wir bei den Verbindungen des 6. Chromophors an. Das *p*-Methoxybenzal-indandion ist citronengelb, das Terephthalal-di-indandion orange. Man findet folglich auch auf diesem zweiten, vom ersten ganz unabhängigen Wege, daß die auxochrome Funktion des 5. und 6. Chromophors von der Größenordnung der des Methoxyls ist.

Experimenteller Teil.

(Gemeinsam mit Dr.-Ing Adolf Jeutter.)

Mit Ausnahme des Distyrylbenzols lassen sich alle Stoffe, die für die Untersuchung nötig waren, durch Kondensation von bestimmten Aldehyden mit gewissen Methylenverbindungen darstellen. Wir haben außer mit Methylenverbindungen, deren Kondensationsvermögen bekannt ist, auch mit Cyan-acetophenon gearbeitet und festgestellt, daß es sich sehr leicht mit Aldehyden umsetzt und zu den besonders reaktionsfähigen Methylenverbindungen gehört. Die Kondensation vollzieht sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von etwas Alkali oder Piperidin, in manchen Fällen aber schon beim bloßen Kochen der Lösung. Im Nachfolgenden sind nur jene Kondensationen beschrieben, welche die hier interessierenden Stoffe liefern.

Die verwendeten Aldehyde sind fast alle der aromatischen Reihe entnommen und kondensieren sich zumeist mit guter Ausbeute. Wesentliche Schwierigkeiten stellen sich nur bei Nitro-aldehyden ein, bei wel-

chen die Reaktion manchmal nur zum Teil im gewünschten Sinne verläuft und leicht harzige und tieferfarbige Nebenprodukte liefert. Im Anschluß an die Kondensationen mit Terephthalaldehyd haben wir auch solche mit Glyoxal versucht, da hier Produkte zu erwarten sind, in welchen der im Typus II vorhandene mittlere Benzolring fehlt und somit dessen Einfluß ausgeschaltet ist. Der Versuch gelang und verschaffte uns das 1,4-Dicyan-1,4-dibenzoyl-butadien.

p-Distyryl-benzol, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

Zu der aus 4.5 g Benzylchlorid, 0.9 g Magnesium und 20 ccm Äther bereiteten Lösung von Magnesiumbenzylchlorid ließ man eine Lösung von 1.5 g Terephthalaldehyd in 80 ccm Äther allmählich zufließen. Die Mischung, aus der sich sofort ein gelber Körper ausschied, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, nachher mit Wasser und hierauf zur Entfernung des Magnesiumhydroxyds mit Essigäure versetzt. Die aufschwimmende ätherische Lösung wurde mit Ammoniak behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Sie hinterließ beim Eindampfen ein dickflüssiges, gelbliches Öl, das sich bei längerem Stehen unter Abscheidung von Krüppelchen trübte. Das hier vorliegende Carbinol wurde nicht näher untersucht, sondern sofort der Wasserabspaltung, für welche sich das folgende Verfahren als das empfehlenswerteste erwies, unterworfen. Das ölige Produkt wird mit 10 g frisch destilliertem Acetylchlorid $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhitzt, alsdann das überschüssige Acetylchlorid wieder abdestilliert und die zurückbleibende zähe Masse langsam im Paraffinbade bis auf 270° erhitzt. Die Reaktion, welche sich durch ein bei etwa 140° beginnendes Aufsieden kundgibt, ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Abkühlen sofort erstarrt. Der beim Erkalten entstehende feste Kuchen ist das gewünschte Distyrylbenzol, das wir durch dreimaliges Umkristallisieren aus Schwerbenzol (Sdp. $160-180^\circ$) vollends reinigten. Ausbeute 2.2 g.

0.1864 g Sbst.: 0.6386 g CO_2 , 0.1087 g H_2O .

$C_{22}H_{18}$. Ber. C 93.62, H 6.38.

Gef. » 93.44, » 6.53.

Das Distyrylbenzol bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 258° schmelzen und in Alkohol äußerst schwer, in Benzol etwas leichter löslich sind. Die Substanz ist auch in den meisten anderen Solvenzien nur wenig löslich; von Chloroform hingegen wird sie reichlich aufgenommen und zeigt in dieser Lösung eine prächtige blauviolette Fluoreszenz. Die anderen Lösungen fluorescieren infolge der viel geringeren Konzentration entsprechend schwächer.

Um sicher zu sein, daß die Substanz die angegebene Konstitution besitzt, haben wir sie der Oxydation unterworfen. Wie erwartet bildeten sich dabei Terephthsäure und Benzoesäure. 0.2 g der Substanz wurden mit 5 ccm gereinigtem Eisessig aufgekocht und allmählich mit 0.5 g Chromsäure versetzt, wodurch die Substanz zunächst völlig in Lösung ging. Bei längerem Kochen

schied sich ein weißer Körper aus. Nach dem Abkühlen verdünnten wir mit 20 ccm Wasser, kochten nochmals, filtrierten den abgeschiedenen Körper heiß ab und wuschen ihn mit heißem Wasser gründlich aus. Da der Körper durch Chromsalze noch grünlich gefärbt war, wurde er mit Sodalösung extrahiert und aus dieser Flüssigkeit wieder mit Salzsäure ausgefällt. Er schied sich als voluminöse, weiße Masse aus, die sich als Terephthalsäure zu erkennen gab. Die zugleich entstandene Benzoesäure fand sich im essigsauren, chromhaltigen Filtrat, welches beim Absaugen der rohen Terephthalsäure anfiel, und konnte daraus durch Ausäthern herausgeholt werden. Die ätherische Lösung wurde zwecks Entfernung von Essigsäure mit Wasser gewaschen, hierauf mit Sodalösung durchgeschüttelt, die Sodalösung vom Äther abgetrennt und nach dem Ansäuern mit frischem Äther behandelt. Der letztere hinterließ beim Abdunsten im Vakuumexsiccatore ein weißes Produkt, das leicht mit Benzoesäure identifiziert werden konnte.

Dicyan-distyryl-benzol, $C_6H_5 \cdot C(CN):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$.

Die Lösung von 1.3 g Terephthalaldehyd und 3.5 g Benzylcyanid in 40 ccm Alkohol wurde mit 10 Tropfen starker Kalilauge versetzt, wodurch sie sich gelbbraun färbte und geringe Mengen eines gelben Produktes ausschied. Zur Vermehrung dieses Produktes kochten wir noch 20 Minuten auf dem Wasserbade und krystallisierten es hernach einige Male aus Eisessig um. Ausbeute 2.4 g.

0.1814 g Sbst.: 0.5758 g CO_2 , 0.0822 g H_2O . — 0.2137 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{24}H_{16}N_2$. Ber. C 86.75, H 4.82, N 8.43.
Gef. » 86.57, » 5.07, » 8.55.

Die Substanz bildet gelbe Krystalle, die bei 242° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Ihre Fluoreszenz ist bereits beschrieben.

Terephthalal-di-cyanessigester,
 $C_2H_5O_2C \cdot C(CN):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$.

Zu 1.2 g Terephthalaldehyd und 2 g Cyan-essigsäure-äthylester, die in 30 ccm Alkohol gelöst waren, wurden 3 Tropfen Piperidin gegeben. Die Flüssigkeit trübte sich und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem gelblichen Brei von Krystallen, die abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und zweimal aus Schwerbenzol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 2.1 g.

0.1895 g Sbst.: 0.4617 g CO_2 , 0.0869 g H_2O . — 0.2113 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 737 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 66.67, H 4.94, N 8.64.
Gef. » 66.45, » 5.13, » 8.83.

Das Produkt bildet grünlich hellgelbe Nadelchen, die bei 201° schmelzen und in Alkohol sehr schwer, in Benzol etwas leichter und in Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Lösungen ließen bei den bisherigen Versuchen zum Unterschied von der festen Substanz keine Fluoreszenz erkennen.

Terephthalal-di-malonitril, $(CN)_2C:CH.C_6H_4.CH:C(CN)_2$.

Eine Lösung von 1.3 g Terephthalaldehyd und 1.3 g Malonitril in 50 ccm Alkohol wurde mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Sie schied einen gelben Körper aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol aus Eisessig umkristallisiert wurde. Ausbeute 1.7 g.

0.1629 g Sbst.: 0.4376 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 37.6 ccm N (23°, 737 mm).

C₁₄H₆N₄. Ber. C 73.04, H 2.61, N 24.35.

Gef. » 73.26, • 2.73, » 24.48.

Die Verbindung zersetzt sich bei 212°, ist gelb und löst sich in den meisten Solvenzien nur sehr wenig. In Aceton ist sie leichter löslich.

**Terephthalal-di-cyanacetophenon,
C₆H₅.CO.C(CN):CH.C₆H₄.CH:C(CN).CO.C₆H₅.**

1.3 g Terephthalaldehyd und 2.9 g Cyan-acetophenon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Piperidin kondensiert. Die Flüssigkeit erstarrte im Verlauf einer Viertelstunde zu einem Brei orangegelber Krystalle, die mit heißem Alkohol ausgewaschen und zweimal aus Anisol umkristallisiert wurden. Ausbeute 3.2 g.

0.1749 g Sbst.: 0.5147 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1992 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 731 mm).

C₂₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 80.41, H 4.12, N 7.22.

Gef. » 80.26, » 4.11, » 7.36.

Der Körper schmilzt bei 224°, ist orangegelb und in Solvenzien äußerst schwer löslich.

**Terephthalal-di-indandion,
C₆H₄.^{CO}:CO:C:CH.C₆H₄.CH:C:^{CO}_{CO}:C₆H₄.**

Eine Lösung von 0.3 g Terephthalaldehyd und 0.8 g Indandion in 20 ccm Alkohol wurde mehrere Stunden lang zum Kochen erhitzt und das ausgeschiedene gelbe Produkt nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute 0.9 g.

0.1789 g Sbst.: 0.5237 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₂₆H₁₄O₄. Ber. C 80.00, H 3.59.

Gef. » 79.84, » 3.73.

Die orangefarbenen Nadeln schmelzen höher als 300° und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

Benzal-cyanacetophenon, $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

In eine Mischung von 5.6 g Cyan-acetophenon mit 4.2 g Benzaldehyd und 15 ccm Alkohol wurden zwei Tropfen Piperidin eingerührt. Unter schwacher Erwärmung trat vollständige Lösung ein, und nach wenigen Minuten begann das neue Produkt sich auszuscheiden, das dann aus Alkohol krystallisiert wurde. Ausbeute 7.5 g gereinigtes Produkt.

0.2091 g Sbst.: 0.6309 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.2123 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{16}H_{11}ON$. Ber. C 82.39, H 4.76, N 6.01.
Gef. » 82.29, » 4.72, » 6.15.

Das Produkt wird in weißen Krystallen erhalten, die bei 84° schmelzen und sich in Äther und kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform leicht lösen. Die alkoholische Lösung zeigt im Ultraviolett ein Absorptionsband. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung.

**p-Methoxy-benzal-cyanacetophenon,
 $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$.**

Diese Verbindung wurde nach dem gleichen Verfahren gewonnen. Auch bei Verwendung von Kalilauge an Stelle von Piperidin ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Die Verbindung bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 104°, die von konzentrierter Schwefelsäure orangefarben gelöst werden.

0.2113 g Sbst.: 0.6012 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.2237 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.57, H 4.98, N 5.33.
Gef. » 77.60, » 5.13, » 5.39.

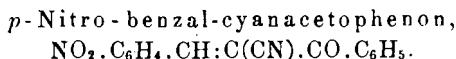
**p-Dimethylamino-benzal-cyanacetophenon,
 $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$.**

Aus 3 g Dimethylamino-benzaldehyd und 3 g Cyan-acetophenon werden bei Verwendung von Piperidin 5 g durch Krystallisation aus Benzol gereinigte Substanz erhalten. Sie schmilzt bei 162°, ist ziegelrot und in Chloroform leicht, in Alkohol schwerer und in Äther sehr schwer löslich.

0.2104 g Sbst.: 0.6034 g CO_2 , 0.1074 g H_2O . — 0.2131 g Sbst.: 19.1 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$. Ber. C 78.26, H 5.80, N 10.15.
Gef. » 78.22, » 5.71, » 10.23.

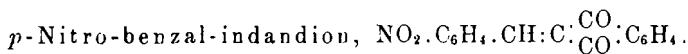
Die Lösung der Substanz in konzentrierter Salzsäure ist farblos. Beim Überleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff über die roten Krystalle werden diese weiß, und daraus ist ersichtlich, daß die Substanz mit Salzsäure ein weißes Salz bildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich gelb.



Die Kondensation des *p*-Nitro-benzaldehyds mit Cyan-acetophenon ergibt bei Verwendung von Piperidin eine nur mäßige Ausbeute. Erhitzen des Reaktionsgemisches empfiehlt sich nicht, da sonst ein anderer orangeroter, schwer löslicher Körper entsteht. Kalilauge wirkt ähnlich wie Piperidin. Das Produkt bildet nach dem Umkristallisieren hellgelbe Schüppchen, die bei 140° schmelzen.

0.2033 g Sbst.: 17.8 ccm N (13°, 728 mm).

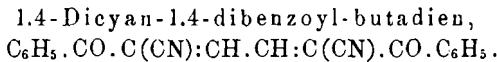
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.95.



Diese Substanz entsteht leicht und in guter Ausbeute, wenn man eine alkoholische Lösung von *p*-Nitro-benzaldehyd und Benzalindandion kurze Zeit kocht. Da sie in Alkohol sehr wenig löslich ist, scheidet sie sich schon in der Siedehitze aus und bewirkt ein heftiges Stoßen der Flüssigkeit. Beim Umkristallisieren aus Benzol gewinnt man sie in Form feiner, grünlichgelber Nadelchen vom Schmp. 229°. Manchmal enthält sie ein weißes Nebenprodukt, dessen Bildung dadurch vermieden wird, daß man die beiden Komponenten ohne Lösungsmittel einfach zusammenschmilzt.

0.2095 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.25.



Man löste 2.9 g Glyoxalbisulfit in überschüssiger verdünnter Salzsäure, erwärme die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, verdampfte sie zur Trockne und extrahierte den Rückstand mit Alkohol. In dem alkoholischen Auszug wurden 2.9 g Cyan-acetophenon gelöst. Die mit einigen Tropfen Piperidin versetzte Lösung schied nach kurzer Zeit gelbliche Krystalle aus, die nach viermaliger Krystallisation aus Eisessig weiß wurden.

0.2008 g Sbst.: 0.5647 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1838 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76.92, H 3.85, N 8.97.
Gef. » 76.71, » 3.98, » 8.87.

Der Körper zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 170° und 175°. Die Tatsache, daß er weiß ist, hat ein ganz besonderes Interesse und beweist, daß im Terephthalal-di-cyanacetophenon der mittlere Benzolring bei der Farbgebung eine wichtige Rolle spielt. Die Bedeutung des mittleren Ringes zeigt sich übrigens schon beim Distyrylbenzol, das ja gelb ist, während das Diphenylbutadien, das diesen mittleren Ring nicht besitzt, noch rein weiß ist.

p-Dimethylamino-cyanstilben, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C(CN).C_6H_5$.
(Gemeinsam mit Dr.-Ing. Emil Meyer.)

Diese wegen ihrer prächtigen Fluorescenz so interessante Verbindung ist leicht herzustellen und bildet sich in guter Ausbeute bei der Kondensation von Dimethylamino-benzaldehyd mit Benzylcyanid vermittels Kalis. Aus Alkohol umkristallisiert wird sie in Form von gelben Blättchen erhalten, die bei 136° schmelzen. Sie löst sich in Alkohol und Äther schwer, dagegen in Benzol, Aceton, Pyridin und namentlich Chloroform ziemlich leicht.

0.1996 g Sbst.: 0.6009 g CO_2 , 0.1142 g H_2O . — 0.1858 g Sbst: 18.4 ccm N (13°, 735 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. C 82.26, H 6.45, N 11.29.
Gef. » 82.20, » 6.41, » 11.32.

Die Substanz bietet ein dankbares Feld für physikalische Fluorescenzforschungen. Ihr Fluorescenzvermögen hängt von der Temperatur ab und ist bei 100° erheblich geringer als bei gewöhnlicher Temperatur.

80. Fritz Ephraim und Seb. Millmann: Über die Natur der Nebenvalenzen. XIV. Der Einfluß der Wertigkeit auf die Nebenvalenz-Energie.

(Eingegangen am 4. Dezember 1916.)

In Fortsetzung der systematischen Untersuchung über die Festigkeit der Nebenvalenz-Bindungen¹⁾ prüften wir nunmehr den Einfluß des Wertigkeitswechsels des Zentralatoms auf die Stabilität der Ammoniakate. Wir verglichen durch Messung des Ammoniakdruckes die Beständigkeit von Ferro- und Ferri-hexamminverbindungen, von Chromo- und Chromihexamminen, Thallo- und Thalli-, Plato- und Plati-

¹⁾ XIII. Mitteilung: B. 49, 2007 [1916].