

Zusammenfassung.

Das ätherische Öl, das in den Sulfat-cellulose-Fabriken als Nebenprodukt gewonnen wird, scheint den als Handelsware gehenden gewöhnlichen Terpentinen nahezustehen.

Ebenso wie diese besteht es hauptsächlich aus α -Pinen und einer geringen Menge β -Pinen, das aber Rechtsdrehung zeigte.

Wahrscheinlich kommen auch noch Spuren von Dipenten vor, das sich während des langwierigen Erhitzens in den Kochern gebildet haben mag. Merkwürdig ist es, daß α -Pinen, das sonst nicht zu den stabilsten Terpenen gehört, diese Behandlung, ohne Umlagerung zu erfahren, erträgt. Beim Sulfat-cellulose-Prozeß wird es z. B. quantitativ in den stabileren Kohlenwasserstoff *p*-Cymol übergeführt. Ob die Veränderung der Drehungsrichtung des β -Pinsens eine Folge des Sulfat-cellulose-Prozesses ist, oder ob sich das rechtsdrehende β -Pinen schon im Holze findet, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen.

Bei der Destillation des Rohöls mit Wasserdampf bleiben als Rückstand etwa 8 % einer dicken, braunen Flüssigkeit, die ebenso wie ein ähnlicher Rückstand der Cymol-Destillation zum Gegenstand einer späteren Untersuchung gemacht werden soll.

Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt sind wir für das lebhafteste Interesse, mit dem er die Arbeit begleitet hat, sehr zum Dank verpflichtet.

92. Hugo Kauffmann: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

(Eingegangen am 19. Februar 1917.)

1. Im vorletzten Hefte der Berichte¹⁾ beschreibt H. Ley wichtige und bedeutungsvolle Untersuchungen über den eigentümlichen Einfluß, welche ein an die Äthylenbindung des Stilbens oder der Zimtsäure angekettetes Methyl oder Phenyl auf das Absorptionsspektrum ausübt. Der Einfluß dieser Ankettung besteht im wesentlichen in einer Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellen.

Erscheinungen derselben Art, nur daß sie sich nicht im Ultraviolett, sondern bereits im sichtbaren Spektralgebiet abspielen, sind mir schon vor 8 Jahren aufgefallen und seitdem wiederholt begegnet. Der von Ley verfolgte Gedanke, daß die Absorptionsveränderung mit dem Sättigungszustand der Doppelbindung zusammenhänge, liegt gewiß sehr nahe; er wurde von mir damals schon in Erwägung ge-

¹⁾ B. 50, 243 [1917].

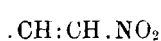
zogen, aber aus Gründen, die ich hier nun kurz darlegen möchte, wieder aufgegeben.

Gleichzeitig möchte ich die Gelegenheit benützen, um im Gebiete der Farbenchemie vor einer Überschätzung des Begriffes der »Un- gesättigtheit« zu warnen. Es sind nun schon etwa 20 Jahre her, daß man die Wichtigkeit dieses Begriffes für die Chromophor-Theorie all- gemeiner erkannte¹⁾; einem Parallelismus zwischen ungesättigtem Charakter und Farbvertiefung begegnete man aber höchstens nur in eng umschriebenen Kreisen, und schon rein qualitativ läßt sich das Nichtbestehen eines solchen dartun. Da neuerdings mehrere Fach- genossen, namentlich J. Lifschitz, auf diese Frage zu sprechen ge- kommen sind und dabei anscheinend immer noch einen solchen Parallelismus erhoffen, so dürfte es sich empfehlen, die sich dieser Auffassung entgegenstellenden Zweifel einmal klar vorzuführen.

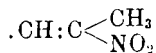
I.

2. Die Substanzen, an welchen der eigentümliche Einfluß des Methyls und Phenyls erstmals bemerkt wurde, waren zu einem ganz anderen Zweck dargestellt worden, auf den ich zurückkommen werde, wenn die durch den Krieg unterbrochene spektrographische Unter- suchung abgeschlossen sein wird. Ich greife hier ein solches Beispiel heraus, an welchem dieser Einfluß ohne Verwendung besonderer op- tischer Hilfsmittel sofort in die Augen fällt. Die betreffenden Sub- stanzen sind ω -Nitro-styrole, die sich vom Hydrochinon-di- methyläther ableiten. Der Einfachheit halber sei nicht die ganze Strukturformel, sondern nur die am Skelett des Hydrochinon-dimethyl- äthers hängende Seitenkette angeschrieben.

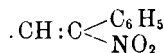
Reihe des Hydrochinon-dimethyläthers.



orangerot



orange gelb



orange gelb.

Das Methyl- und Phenylderivat sind von gleicher Farbe und heben sich von ihrer Stammsubstanz stark ab. Unter der Bezeichnung Stammsubstanz sei hier und in Folgendem diejenige Verbindung ver- standen, in welcher das Methyl oder Phenyl noch nicht enthalten ist.

Die erste Ansicht, die sich an diese vom Methyl und Phenyl bewirkte Farbauhellung schloß, war die Annahme, daß der orangeroten Verbindung ein tieferfarbiges *aci*-Nitro-Isomeres beigemischt sei. Versuche, ein solches in Form des Ammoniumsalzes durch Einleiten von Ammoniak in verschiedene

¹⁾ Siehe: H. Kauffmann. »Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution«. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. 9, 8. Heft, S. 1 [1904].

Lösungen der Substanz zu gewinnen, schlugen aber fehl, und so mußte die Annahme wieder verlassen werden.

3. Die zweite Ansicht ging vom ungesättigten Charakter der Äthylenbindung aus und erwog, ob nicht die Ankettung des Alkyls die Sättigung erhöhe und diese Erhöhung die Ursache der Farbaufhellung sei. Behufs Prüfung dieser Ansicht mußte man an Stelle des Alkyls andere Atomgruppen einführen, von welchen eine Steigerung des Sättigungszustandes der Äthylenbindung erfahrungsgemäß feststeht. Solche Atomgruppen sind, wie Hugo Bauer¹⁾ im hiesigen Laboratorium bereits mehrere Jahre vorher nachgewiesen hatte, neben dem Phenyl das Carboxyl, das Carbäthoxyl und das Cyan. Der Sättigungsgrad der Äthylenbindung wächst in der Reihenfolge: *Phenyl*, *Carbäthoxyl*, *Cyan*, und in dieser Reihenfolge müßte die Farbe sich aufhellen.

Leider war ich nicht in der Lage, die für die Prüfung erforderlichen, carbäthoxyl- und cyanhaltigen *o*-Nitrostyrole in die Hände zu bekommen. Inzwischen waren aber an anderen Substanzen Beobachtungen gemacht worden, welche volle Aufklärung brachten.

Man hatte währenddem das 2.5-Dimethoxy-stilben dargestellt, und mit Hilfe dieser Substanz konnte nun verfolgt werden, wie die Ankettung von Substituenten an die Doppelbindung auf die Farbe einwirkt. Folgendes Beispiel sei genannt.

Reihe des Hydrochinon-dimethyläthers.

$\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_5$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$
weiß	bläß grünlichgelb	kräftig grünlichgelb.

Der Eintritt des Carboxyls und des Cyans hat also gerade umgekehrt die Farbe nicht unterdrückt, sondern sie sogar erst recht hervorgerufen.

4. In einer anderen Reihe, die das 2.5-Dimethoxy-zimtsäurenitril zur Stammsubstanz hat, kann ich den Befund mit Zahlen belegen, da das Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösungen photographiert worden ist. Die Absorptionskurven sollen später in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden; hier genügt der Hinweis, daß die zu nennenden Substanzen zum Unterschied von anderen, sogar ganz nahestehenden, die besondere Eigentümlichkeit besitzen, zwei Absorptionsbanden zu zeigen. Die Abschnürung des zweiten Bandes hängt von der Zahl und Stellung der Methoxyle ab. Die nachfolgenden Zahlen bedeuten die abgerundeten Wellenlängen für das Absorptionsmaximum.

¹⁾ B. 37, 3317 [1904]. J. pr. [2] 72, 201 [1905].

Reihe des Hydrochinon-dimethyläthers.

	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$
Körperfarbe:	grüngelb	1. Form: citronengelb 2. Form: orangerot	orange gelb
I. Band:	290 $\mu\mu$	300 $\mu\mu$	305 $\mu\mu$
II. Band:	370 »	400 »	411 »

Verglichen mit Phenyl, verschieben das Carbäthoxyl und das Cyan die Absorption nach längeren Wellen. Wir haben für zunehmende Farbaufhellung die Reihenfolge: Cyan, Carbäthoxyl, Phenyl, also genau das Gegenteil von dem, was zu erwarten wäre, wenn der Sättigungsgrad der Doppelbindung die Entscheidung hätte.

5. Man könnte meinen, daß die Gegenwart und Stellung der Methoxyle abnorme Verhältnisse schaffe. Dieser Einwand ist unberechtigt, denn auch in Anwesenheit ganz anderer Auxochrome und auch in ganz anderer Stellung treten dieselben Beziehungen zu Tage. Beispiele dieser Art sind Stoffe, für die das *p*-Dimethylamino-benzal-acetophenon Stammsubstanz ist.

p-Reihe des Dimethyl-anilins.

$\text{.CH:CH.CO.C}_6\text{H}_5$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$
orangerot	chromgelb	ziegelrot.

Wohl hellt wieder das Phenyl die Farbe auf; das Cyan dagegen, das, nach dem Sättigungsgrad der Äthylenbindung beurteilt, noch weiter aufhellen sollte, wirkt gerade entgegengesetzt und vertieft erst recht.

Andere schöne Beispiele findet man beim *p*-Dimethylamino-zimtsäurenitril:

p-Reihe des Dimethyl-anilins.

$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	$\text{.CH:C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$
citronengelb	orange	ziegelrot.

Die Reihenfolge der Farbaufhellung ist aufs neue: Cyan, Carbäthoxyl, Phenyl, also wieder gerade verkehrt.

Diese Beispiele, deren Zahl ich noch vermehren könnte, dürften genügen. Sie zeigen alle scharf, daß *es nicht der Sättigungsgrad der Äthylenbindung ist, welcher über die Farbe und Absorption entscheidet, sondern daß Faktoren ganz anderer Art ausschlaggebend sind.*

II.

Lifschitz¹⁾ stellt drei Hauptsätze der Chromophor-Theorie auf und formuliert den zweiten derselben folgendermaßen: »Die ent-

¹⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. 16, 101 [1916].

sprechenden Absorptionsbanden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der Chromophor ist«. Einige Zeilen weiter steht, dieser Satz sei »rein empirisch gewonnen«.

Die Schwäche dieser Formulierung liegt schon im Begriff der »Ungesättigkeit«, der bei genauerer Betrachtung viel zu unbestimmt ist, als daß man auf ihn bauen könnte. Es sei mir ein Beispiel erlaubt. Welche Substanz ist ungesättigter: Nitrobenzol oder Anilin? Die erste verhält sich gegen Reduktionsmittel, die andere gegen Säuren ungesättigter. Welche Art des Ungesättigtheits soll nun für das optische Verhalten entscheiden? Man müßte schließen, da das Nitrobenzol bei längeren Wellen absorbiert, daß allein das Ungesättigtsein gegen Reduktionsmittel maßgebend sei. Auszuscheiden wäre z. B. auch das Ungesättigtsein gegen Halogen. Wenn nun aber nur diese eine Abart des ungesättigten Charakters zu Rate gezogen werden darf, warum ist dann das *m*-Nitranilin farbig und das *m*-Dinitrobenzol nicht? Das letztere ist doch, gemessen gegen Reduktionsmittel, der weniger gesättigte Stoff.

Man wird einwenden, Nitrobenzol und Anilin seien nicht vergleichbar. Damit gesteht man aber ein, daß der ungesättigte Charakter nie etwas Absolutes, sondern stets etwas Relatives ist. Wir müßten für jede noch so kleine Klasse von Stoffen eine besondere Bezugssubstanz aufstellen und uns dann erst noch einigen, durch welche chemische Reaktion wir den ungesättigten Charakter messen wollen. Ich befürchte, daß in vielen Fällen keine Eingung zustande käme. Wie dem auch sei, ein derartig unsicherer und von Fall zu Fall wechselnder Maßstab¹⁾ beraubt uns der Möglichkeit, allgemeine Regeln zu erkennen.

7. Abgesehen von dieser Schwierigkeit, vor die jeder gestellt ist, der den ungesättigten Charakter messen will, gibt es noch viele andere, z. B. bei den Molekülverbindungen. Anilin ist ungesättigt und farblos. Trinitrobenzol ist ungesättigt und so gut wie weiß. Verbindet sich das eine mit dem anderen, so entsteht ein Stoff, der gesättigter ist als seine Komponenten. Trotzdem ist die Verbindung sehr viel tiefer farbig als jede der Komponenten; sie ist bekanntermaßen rot. Der Nitro-Chromophor ist also in ungesättigtem Zustand, wie er sich im Trinitrobenzol findet, optisch viel weniger wirksam als in dem gesättigten Zustande, den er in der Molekülverbindung hat. Der vorhin

¹⁾ Gleich die Arbeit von Ley ist ein gutes Beispiel hierfür, denn darin wird das 1.3.5-Trinitrobenzol als ein für den Nachweis des Sättigungszustandes der Äthylengruppe in den Stilbenen geeignetes Reagens angesehen. Man kann über die Bedeutung dieses Reagens auch ganz anderer Meinung sein, da dasselbe intensiv farbige Molekülverbindungen mit Benzolderivaten doch schon dann eingeht, wenn eine Äthylengruppe, wie etwa im Anilin und Hydrochinon-dimethyläther, überhaupt noch gar nicht vorhanden ist. Vgl. »Die Valenzlehre«, S. 509, ferner meine Arbeit über »Chromophore mit auxochrom-ähnlicher Funktion«.

zitierte Hauptsatz stimmt mit dieser doch schon recht alten Erfahrung nur schlecht überein.

Warum sind ferner typisch ungesättigte Stoffe wie etwa das Äthylen und das Acetylen farblos, da doch andere gesättigtere Äthylenverbindungen, beispielsweise Stilbenderivate, farbig sind? Wenn überhaupt die Stärke des ungesättigten Charakters von Einfluß auf die spektrale Lage der Absorption ist, warum sind dann so ungesättigte Stoffe wie die Isonitrile oder das Kohlenoxyd farblos?

Das Ergebnis aller dieser Betrachtungen läßt sich mit folgenden Worten zusammenfassen: *Der ungesättigte Charakter ist ein Faktor, welcher Atomgruppen zu Chromophoren macht; er ist aber keineswegs jener Faktor, welcher den Grad der chromophoren Wirksamkeit bestimmt.*

Experimenteller Teil.

Da verschiedene der erwähnten Substanzen noch nicht beschrieben sind, so lasse ich nähere Angaben über dieselben hier folgen. Um die zum Teil recht zeitraubende Darstellung dieser Verbindungen haben sich die HHrn. Dr.-Ing. Karl Burr, Emil Meyer und Adolf Jeutter verdient gemacht.

2.5-Dimethoxy- ω -nitrostyrol, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{NO}_2$.

12 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd¹⁾ wurden zusammen mit 4 g Nitromethan in möglichst wenig Alkohol gelöst. In diese Flüssigkeit rührte man unter guter Kühlung tropfenweise eine starke methylalkoholische Lösung von 3.5 g Kalihydrat ein, verdünnte hierauf mit Wasser und fällte mit Salzsäure die gewünschte Substanz als gelbroten Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man sie in Gestalt langer, glänzender Nadeln von schön orangeroter Farbe.

0.1546 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 9.5 ccm N (27° , 740 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 57.38, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 57.37, » 5.48, » 6.99.

Die Substanz schmilzt bei 118° , ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther und sehr schwer in Ligroin. Sie fluoresciert hinter der Blauscheibe in festem Zustande stark orangerot, in Benzol schwach grünlich und in Chloroform schwach orangerot.

2.5-Dimethoxy-nitropropenyl-benzol,

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{NO}_2$.

Ein Gemisch von 4 g 2.5 g Dimethoxybenzaldehyd und 2 g Nitroäthan wurde mit 4 Tropfen wasserfreiem Äthylamin versetzt und

¹⁾ Das Präparat enthielt noch etwas Hydrochinon-dimethyläther.

stehen gelassen. Vorübergehend trat eine bald wieder verschwindende Trübung ein, und nach einiger Zeit begann die Ausscheidung eines gelben Öles, das allmählich fest wurde. Nach dreiwöchentlichem Stehen war das Reaktionsgemisch völlig zu einem Brei orangefarbener Krystalle erstarrt, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 3 g.

0.2028 g Sbst.: 0.4391 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.2196 g Sbst.: 13.4 ccm N (27°, 730 mm).

C₁₁H₁₃O₄N. Ber. C 59.23, H 5.83, N 6.28.

Gef. » 59.05, » 5.99, » 6.44.

Die feinen, orangegelben Nadeln schmelzen bei 75° und zeigen ähnliche Löslichkeit wie die vorangehend beschriebene Substanz. Hinter der Blauscheibe fluorescieren sie stark orange, ihre Lösungen in Chloroform oder Pyridin schwach orangerot.

2.5-Dimethoxy-nitrostilben, (CH₃O)₂C₆H₃.CH:C(NO₂).C₆H₅.

Nach verschiedenen Vorversuchen arbeiteten wir folgendermaßen: Man mischte 3 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd mit 3 g Phenylnitromethan, 6 ccm absolutem Alkohol, 0.2 g Methylaminchlorhydrat und 0.1 g Krystallsoda. Nach achttägigem Stehen war die Mischung zu einem Brei von orangefarbenen Nadelchen erstarrt, die man aus Alkohol umkrystallisierte. Die Ausbeute betrug 2 g und erhöht sich, wenn man die Mutterlauge noch einige Wochen sich selbst überläßt.

0.2009 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1994 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 745 mm).

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

Gef. » 67.49, » 5.33, » 5.01.

Die Substanz bildet orangegelbe Krystalle, die bei 124° schmelzen und in Chloroform und Pyridin leicht, in Benzol, Alkohol und Äther schwerer löslich sind. Hinter der Blauscheibe fluorescieren sie gelb mit mäßiger Intensität; die ebenso untersuchten Lösungen in Chloroform und Pyridin fluorescieren schwach orangerot.

2.5-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure,

(CH₃O)₂C₆H₃.CH:C(C₆H₅).COOH.

4 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd wurden mit 7 g phenylessigsäurem Natrium und 25 g Essigsäureanhydrid im Ölbad 12 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser aufgekocht, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Sodälösung extrahiert. Die abfiltrierte, zur Klärung mit Tierkohle behandelte Sodälösung schied auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die gewünschte Carbonsäure in Form gelber Flocken ab, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.2031 g Subst.: 0.5339 g CO₂, 0.1038 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.69, » 5.73.

Die Verbindung schmilzt bei 192° und bildet blaß grünlichgelbe Krystalle, die hinter der Blauscheibe schwach gelbgrün fluorescieren. Ihre Lösung in Alkali ist farblos.

p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin,

(CH₃)₂N.C₆H₄.CH:C(C₆H₅).CO.C₆H₅.

2 g Desoxybenzoin und 1.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die braungelbe, beim Erkalten teilweise erstarrende Schmelze wurde mit Alkohol aufgeköcht, und der sich beim Abkühlen ausscheidende Körper einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.9 g. Die Nadeln, die nahezu die Farbe des Chromgelbes haben, schmelzen bei 167°.

0.1947 g Subst.: 0.6012 g CO₂, 0.1121 g H₂O. — 0.2003 g Subst.: 7.1 ccm N (15°, 740 mm).

C₂₃H₂₁ON. Ber. C 84.40, H 6.42, N 4.28.

Gef. » 84.21, » 6.44, » 4.09.

93. E. Salkowski: Über Lactyl-*p*-aminobenzoessäure.

[Aus der Chemischen Abteilung des Patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar 1917.)

In meiner Mitteilung »Über einige Isäthionsäure-Derivate¹⁾ habe ich erwähnt, daß auch andere organische Säuren außer der Isäthionsäure die Eigenschaft haben, den *p*-Aminobenzoessäure-äthylester (Anästhesin) zu lösen. In hervorragendem Grade tut dies die Milchsäure (Gärungsmilchsäure). Es schien mir von Interesse, zu versuchen, ob sich vielleicht auf demselben Wege, wie bei der Isäthionsäure, Lactyl-*p*-aminobenzoessäure erhalten ließe und aus dieser der Äthylester, der möglicherweise die gewünschten Eigenschaften, anästhesierend zu wirken und in Wasser löslich zu sein, zeigen könnte, wenn dies auch wenig wahrscheinlich war. Außerdem war eine Lactyl-*p*-aminobenzoessäure auch nach einer gewissen Richtung hin, auf die ich hier nicht näher eingehen möchte, von physiologischem Interesse.

¹⁾ B. 49, 1376 [1916].