

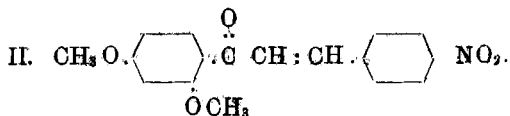
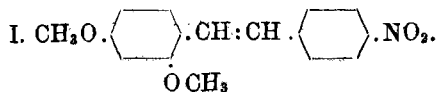
In der prächtig gelbroten Fluorescenz, in Farbe, Löslichkeit und Krystallform stimmte der synthetische Farbstoff mit einem aus Chinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid mittels Chlorzinks hergestellten Produkt überein. Der synthetische Farbstoff war bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Salzsäure rein, während der nach Hofmann dargestellte erst zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden mußte.

98. Hugo Kauffmann: Kombinierte Auxochrome.

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Der vor 4 Jahren erbrachte Nachweis¹⁾, daß das Radikal Styryl $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$ mit auxochromen Eigenschaften ausgestattet ist, legt die Frage nahe, wie in dieses Radikal eingeführte Substituenten dessen Auxochrom-Ähnlichkeit beeinflussen. Gemeinsam mit Hrn. Dr.-Ing. Theodor Nagel habe ich diese Frage in Angriff genommen. In der Voraussicht, besonders bedeutungsvolle Resultate zu erhalten, wählten wir als Substituenten zunächst selbst wieder Auxochrome und führten, um den Anschluß an die früheren Untersuchungen zu wahren, Methoxyle ein. Unsere Erwartungen wurden erfüllt. Die Untersuchung wurde wieder mit Mitteln der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

1) Als Chromogen diente für die Untersuchung das Nitrobenzol, in welches wir in *para*-Stellung zur Nitrogruppe die auf ihren auxochromen Charakter zu prüfenden substituierten Styryle verbrachten. Wir befaßten uns also mit den Methoxylderivaten des *p*-Nitro-stilbens und fanden nun, daß unter diesen das 2',4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben (I) eine hervorstechende Rolle spielt.



Die Substanz ist intensiv ziegelrot, also ganz bedeutend tiefer farbig als das 4-Nitro-stilben, das nur gelb ist. Der Eintritt der beiden Methoxyle in die *ortho*- und *para*-Stellung des Styryls hat also eine ganz beträchtliche Steigerung des auxochromen Charakters dieses Radikals

¹⁾ B. 50, 515 [1917].

hervorgerufen. Das hier vorhandene unmittelbar an den Benzolkern des Nitro-benzols gekettete Radikal, das 2,4-Dimethoxy-styryl, bezeichne ich als ein kombiniertes Auxochrom und verstehe ganz allgemein unter einem solchen eine *auxochrom-ähnliche Atomgruppe, welche dank in ihr anwesender echter Auxochrome verstärkten auxochromen Charakter zur Schau trägt*.

Solche kombinierte Auxochrome betätigen sich in vielen schon bekannten Substanzen, so z. B. in dem von P. Pfeiffer¹⁾ beschriebenen 4'-Dimethylamino-4-nitro-stilben, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, das dunkelrot ist und diese starke Farbvertiefung dem Auxochrom $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$, dem 4-Dimethylamino-styryl, verdankt. Daß es sich hier um eine kombinierte Auxochromwirkung handelt, ist offenkundig, denn weder das Styryl allein noch die Dimethylamino-Gruppe allein bringen die Farbe des Nitro-benzols weiter als bis gelb.

Zur näheren Kennzeichnung der Farbe habe ich mich mit Vorteil der Ostwaldschen Farbtonleitern bedient. Die Substanzen wurden zerrieben, die Pulver lückenlos in genügender Schichtdicke auf weißem Papier ausgebreitet und zwischen die passendsten Sprossen eingereiht. Das 4'-Dimethylamino-4-nitro-stilben erhielt so die Bezeichnung 25 *pe*, das Dimethylamino-*p*-nitranilin 00 *ma*, und aus den angeschriebenen Ziffern ersieht man sofort, daß die Einschaltung des Styryls die Farbe ganz bedeutend verschoben hat. Die Verschiebung macht gerade ein Viertel des Ostwaldschen Farbenkreises aus.

2) Die Brauchbarkeit des Styryls zum Aufbau kombinierter Auxochrome beruht auf der *unmittelbaren Ankettung seiner Äthylenbindung an seinen Benzolkern*. Schiebt sich zwischen diese beiden eine fremde Gruppe, so kann eine gewaltige Schwächung des auxochromen Effektes eintreten. Schiebt sich z. B. ein Carbonyl dazwischen, so gewinnt man Substanzen wie das 2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-chalkon (II.), die nur noch schwach farbig sind. Dieses Dimethoxy-nitro-chalkon ist nur noch hellgelb und hat den Farbton 00 *ha*, während der des entsprechenden Dimethoxy-nitro-stilbens 18 *pa*, also nicht nur viel röter, sondern auch bedeutend reiner und weniger weißhaltig ist.

Zwischen dem 2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben und dem 2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-chalkon besteht sonach ein sehr kontrastvoller Gegensatz. Neben dem ersteren, das in intensiver Farbe geradezu entgegenleuchtet, verblaßt das letztere, obwohl es sogar einen Chromophor mehr enthält, fast völlig. Die Nitrogruppe steht eben nur in ersterem und nicht mehr in letzterem unter stark auxochromen Ein-

¹⁾ B. 48, 1796 [1915].

flüssen. Das Radikal $C_6H_5.CO.CH:CH.$ ist nicht mehr auxochrom-ähnlich und daher auch zum Aufbau kombinierter Auxochrome kaum tauglich.

Ähnliche, wenn auch etwas weniger kontrastvolle Unterschiede können bei anderen Methoxyderivaten beobachtet werden. Das 4'-Methoxy-4-nitro-stilben ist intensiv orangegelb mit dem Farbton 06 *pa*, das 4'-Methoxy-4-nitro-chalkon dagegen nur ganz hell grünlichgelb mit dem Ton 97 *ea*.

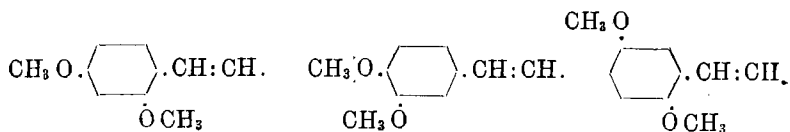
Daß das Radikal $C_6H_5.CO.CH:CH.$ keine oder höchstens nur geringe Auxochrom-Ähnlichkeit besitzt, ergibt sich unmittelbar aus der Tatsache¹⁾, daß das Terephthalal-diacetophenon und die Nitro-chalkone fast weiße nur ganz schwach grünlichgelbe Substanzen sind.

3) Daß der gesamte das 2,4-Dimethoxy-styryl aufbauende Komplex als eine *neue auxochrome Einheit* aufzufassen ist, läßt sich auch mit Hilfe des Verteilungssatzes der Auxochrome darlegen. Nach diesem Satze vertiefen zwei Methoxyle, die an einem Chromogen am gleichen Benzolring haften, die Farbe am stärksten, wenn sie in *para*-Stellung zu einander sitzen. Benutzt man wieder das Nitrobenzol als Chromogen, so begegnet man beim Nitro-hydrochinon-dimethyläther einer gelben, beim Nitro-veratrol, ($OCH_3:OCH_3:NO_2$, 1:2:4), einer hellgelben und beim Nitro-resorcin-dimethyläther, ($OCH_3:OCH_3:NO_2$, 1:3:4), einer weißen Substanz²⁾. Das Hydrochinon-Derivat unterliegt also den stärksten und das Resorcin-Derivat den schwächsten auxochromen Einflüssen. Das ist aber nur deswegen so, weil die Auxochrome, nämlich die Methoxyle, und der Chromophor, nämlich die Nitrogruppe, an ein und demselben Benzolring haften. Wird diese Vorbedingung nicht eingehalten, so bieten sich da, wo — wie bei den Stilbenen — den Methoxylen und der Nitrogruppe Plätze an verschiedenen Ringen offen stehen, infolge Bildung neuer auxochromer Einheiten die Verhältnisse in ganz anderer Gestalt dar.

Um in diese Verhältnisse Einblick zu gewinnen, haben wir außer dem 2',4'-Dimethoxyderivat des 4-Nitro-stilbens auch das 3',4'- und das 2',5'-Derivat hergestellt. Die beiden Substanzen sind nicht mehr rot, sondern nur noch gelb. Die Farbtöne sind beim 2',4'-Derivat: 18 *pa*, beim 3',4'-Derivat: 03 *pa* und beim 2',5'-Derivat: 00 *pa*. Gerade umgekehrt wie bei den Dimethoxy-nitro-benzolen hat hier das Resorcin-Derivat die vertiefteste und das Hydrochinon-Derivat die aufgehellteste Farbe. Aus diesen Farbverhältnissen folgt, daß von den drei kombinierten Auxochromen:

¹⁾ H. Kauffmann, B. 50, 520 [1917].

²⁾ H. Kauffmann und W. Frank, B. 39, 2722 [1906]. — H. Kauffmann und W. Kugel, B. 44, 753 [1911].



jenes, welches die Methoxyle nur in *ortho*- und *para*- und keines in *meta*-Stellung zur Äthylenbindung enthält, das wirksamste ist.

Betrachtet man in dieser Weise ein kombiniertes Auxochrom als eine einzige auxochrome Einheit, dann ist für die studierten Nitrostilbene der Verteilungssatz der Auxochrome überhaupt nicht mehr zuständig. Das Chromogen dieser Substanzen ist ja das Nitrobenzol, und an diesem haftet immer nur ein einziges Auxochrom und nicht noch ein zweites, wie der Verteilungssatz voraussetzt.

4) *Ebenso wie die gewöhnlichen, sind auch die kombinierten Auxochrome imstande, die Fluorescenz zu begünstigen.* Ja, sie sind in dieser Hinsicht noch wirksamer und ermöglichen so die Herstellung von sogar sehr stark fluorescierenden Nitrokörpern. Dies gilt insbesondere für die Lösungen. Während die Dimethylamino-Gruppe, wie das *N*-Dimethyl-*p*-nitranilin beweist, dem Benzolkern des Nitrobenzols noch keine deutliche Fluorescenz zu entlocken vermag, ist das 4-Dimethylamino-styryl, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot$, hierzu ausgezeichnet imstande. Das 4'-Dimethylamino-4-nitro-stilben fluoresciert in zahlreichen Lösungsmitteln äußerst intensiv, so in Ligroin blaugrün, in Tetrachlorkohlenstoff gelbgrün, in Schwefelkohlenstoff gelb, in Benzol orangegelb, in Äther orangerot, in Äthylbromid, Anisol, Benzoesäure-ester und Brombenzol feuerrot¹⁾.

In dem Maße, als Methoxyle in das Styryl eintreten, wächst das Fluorescenzvermögen des Benzolkerns des Nitrobenzols. Die Lösungen des 2'-Methoxy-4-nitro-stilbens fluorescieren noch schwach, die des isomeren 4'-Methoxyderivats schon erheblich stärker. Um diese zum Teil recht schwachen Fluorescenz-Erscheinungen zu studieren, habe ich das Licht einer Kohlenbogenlampe zu einem spitzen Kegel konzentriert und hinter einem Blaufilter, das aus einem Blauviolettglas und einer Kupfervitriol-Lösung bestand, in die hoch verdünnten Lösungen einfallen lassen.

In Benzol war die Fluorescenz beim *o*-Methoxyderivat ganz schwach und beim isomeren *p*-Derivat erheblich stärker gelblichgrün, bei den drei Dimethoxyderivaten stark grünlichgelb und beim Dimethylaminoderivat intensiv orange. Ähnliche Abstufungen treten auch in anderen Lösungsmitteln auf; nur daß diese je nach ihrer Natur

¹⁾ Siehe P. Pfeiffer, B. 48, 1796 [1915]. — H. Kauffmann, B. 49, 1325 [1916].

die Fluoreszenzfarbe nach größeren oder nach kleineren Schwingungszahlen verschieben. In Äther z. B., der nach kleineren Schwingungszahlen verschiebt, ist die Fluoreszenz beim *o*-Derivat schwach grüngelb, beim *p*-Derivat kräftiger grünlichgelb, bei den Dimethoxyderivaten stark gelb und beim Dimethylaminoderivat sehr stark orangerot.

Zwischen den drei Dimethoxyderivaten bestehen, obwohl sie einander ziemlich ähnliche Fluoreszenz-Erscheinungen geben, immer noch gewisse Unterschiede. Die Fluoreszenzfarbe ist beim 2'.5'-Dimethoxyderivat meistens deutlich grünstichiger als beim 2'.4'-Derivat. Auch in der Intensität treten Unterschiede auf, die wir an alkoholischen Lösungen, deren Fluoreszenz aber im zerstreuten Tageslicht kaum sichtbar ist, genauer verfolgt haben. Es wurden $\frac{1}{10000}$ -Lösungen in Äthylalkohol hergestellt und durch eine Quarzlinse und ein auf das Gefäß aufgekittetes Quarzfenster ohne Lichtfilter mit Eisenbogenlicht bestrahlt. Das 2'.5'-Derivat zeigte so einen schwach grünlichgelb fluoreszierenden Saum und das 3'.4'-Derivat eine schwache gelbe Fluoreszenz, die bis zu 5 mm Tiefe in die Lösung hinein sichtbar war. Das 2'.4'-Derivat fluorescierte ziemlich stark orange, und die Erscheinung war hier bis zu etwa 12 mm Schichttiefe erkennbar.

In dieser Tatsache prägt sich aufs neue die Unzuständigkeit des Verteilungssatzes der Auxochrome aus, der erwarten ließ, daß auch bezüglich der Fluoreszenz das Hydrochinon-Derivat das bevorzugte Isomere sei. Gerade umgekehrt, wie sonst, hat aber hier das Resorcin-Derivat und nicht das Hydrochinon-Derivat, das hier sogar noch hinter das Brenzcatechin-Derivat zurücktritt, die stärkste und vertieftest farbige Fluoreszenz. Die Erklärung liegt darin, daß der Luminophor, d. h. der emittierende Ring, bei allen drei Substanzen der des Nitro-benzols ist, und daß dieser ja garnicht zwei, sondern nur ein einziges Auxochrom trägt. Dieses Auxochrom ist ein kombiniertes und, wie wir oben sahen, beim Resorcin-Derivat ein anderes und wirksameres als beim Brenzcatechin- und Hydrochinon-Derivat.

Auch in festem Zustande genießt das 2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben gegenüber seinen beiden Isomeren einen Vorzug. Hinter dem Blaufilter fluoresciert es sehr schön in einem leuchtenden Rot. Das 2'.5'-Derivat fluoresciert bedeutend schwächer und gelb. Das 3'.4'-Derivat zeigt eine nur ganz schwache bräunlich-gelbe Fluoreszenz.

5) Das 2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben existiert außer in der beschriebenen roten Form noch in einer zweiten, die orange-gelb ist und leuchtend orange fluoresciert. In dieser zweiten Form, welche man durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhalten kann, steht

die Substanz ihren beiden Isomeren wesentlich näher. Die Farbunterschiede sind nunmehr geringer, und die entwickelte Auffassung könnte jetzt etwas getrübt erscheinen. Um allen Zweifeln zu begegnen, haben wir die Absorptionsspektren ermittelt. Wir arbeiteten nach der Hartley-Balyschen Methode und benutzten, da in Alkohol auxochrome Unterschiede in der Regel prägnanter zum Ausdruck kommen, diesen als Lösungsmittel.

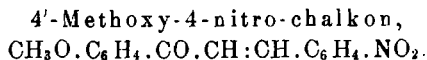
Das 2'.4'-Dimethoxyderivat zeigt eine ausgeprägte Bande, deren Maximum an der Übergangsstelle von dem unsichtbaren zum sichtbaren Spektrum bei der Schwingungszahl 2500 liegt. Außerdem tritt noch ungefähr bei der Schwingungszahl 3700 eine zweite schwächere flache Bande auf. Die erste ist die für uns wesentliche; sie ruft die Farbe hervor und ist auf die Anwesenheit der Nitrogruppe zurückzuführen.

Das 3'.4'-Derivat liefert ein ähnliches Absorptionsspektrum, nur ist die erste auf die Nitrogruppe zurückzuführende Bande ins Ultraviolett zurückverschoben; ihr Maximum liegt bei 2610. Die zweite Bande ist etwas weniger flach und befindet sich bei etwa 3500.

Beim 2'.5'-Derivat hat sich die farbgebende Bande, die noch weiter im Ultraviolett zurückliegt, stark verbreitert und scheint sich mit der zweiten Bande zu verschmelzen. Die Bande beginnt um etwa 150 Schwingungszahlen später als die des 2'.4'-Derivats und verläuft auf der ultravioletten Seite viel flacher, so daß das Maximum nicht deutlich zu erkennen ist.

Die spektrographischen Befunde stehen also mit den Resultaten der Farbenbeobachtung in vollem Einklang. Das 2'.4'-Derivat hat die vertiefteste Farbe, weil seine Absorptionsbande am weitesten ins sichtbare Gebiet hereinreicht. Das Auftreten einer zweiten, andersfarbigen Form dieser Substanz beruht lediglich auf Polymorphie und erklärt sich auf dieselbe Weise, wie ich dies für andere farbige polymorphe Methoxylverbindungen, denen sie sich völlig anschließt, bereits früher gezeigt habe¹⁾.

In Verkettung mit anderen Chromogenen bewähren sich die besprochenen substituierten Styryle gleichfalls als kombinierte Auxochrome. In anderem Zusammenhange wird später darauf zurückgekommen werden.



Eine Lösung von 2 g *p*-Nitro-benzaldehyd und 2.2 g *p*-Methoxy-acetophenon in 12 ccm Alkohol wurde mit 10 Tropfen

¹⁾ B. 49, 1324 [1916].

konz. Natronlauge versetzt und der sich nach einigen Minuten bildende Krystallbrei nach längerem Stehen abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Substanz helle grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 169°. Ausbeute 3.4 g.

0.1600 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 741 mm).

C₁₆H₁₃.O₄N. Ber. C 67.85, H 4.59, N 4.95.

Gef. » 67.67, » 4.54, » 5.03.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform, heißem Aceton, Alkohol und Eisessig. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färbt sie sich orangerot und löst sich darin mit orange gelber Halochromiefarbe.

2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-chalkon,
(CH₃O)₂.C₆H₃.CO.CH:CH.C₆H₄.NO₂.

Dieses Chalkon entsteht nach dem gleichen Verfahren in guter Ausbeute aus dem 2.4-Dimethoxy-acetophenon und dem *p*-Nitro-benzaldehyd. Man erhält es durch Umkrystallisieren aus Schwerbenzol in wolligen, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 191°.

0.1494 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 742 mm).

C₁₇H₁₅O₅N. Ber. C 65.17, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 65.22, » 4.88, » 4.55.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es, auch in der Hitze, schwer löslich; in heißem Eisessig löst es sich ziemlich leicht, desgleichen auch in Chloroform. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich orangerot und löst sich orange.

2'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben,
(CH₃O)₂.C₆H₃.CH:CH.C₆H₄.NO₂.

Das von P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja¹⁾ beschriebene Verfahren zur Synthese von Nitro-stilbenen als Unterlage nehmend, erhitzte man 1.9 g *p*-Nitrophenyl-essigsäure und 1.7 g 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit 15 Tropfen Piperidin im Ölbad bis 150°. Schon bei 135° begann deutliche Kohlensäure-Abspaltung, und nach 1 Stde. war die Reaktion beendet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Produkts aus Alkohol ließ es sich leicht reinigen und bildete lange, ziegelrote Nadeln vom Schmp. 116°. Ausbeute 1.1 g.

0.1242 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.0626 g Sbst.: 2.9 ccm N (24°, 746 mm).

¹⁾ B. 44, 1107 [1911].

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.19, » 5.39, » 5.07.

Das Produkt ist schwer löslich in Petroläther; in Ligroin ist es etwas leichter löslich und kann daraus in orangegelben Nadeln erhalten werden. Auch in Äther und Alkohol ist es leichter löslich; leicht löst es sich in Chloroform und Benzol.

3'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben.

Die auf dieselbe Weise mit Hilfe von Vanillin-methyläther hergestellte Substanz wurde aus Alkohol in dottergelben Kryställchen erhalten, die bei 133° schmolzen. Ausbeute 1.0 g.

0.1520 g Sbst.: 0.3752 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1780 g Sbst.: 8.0 ccm N (17° , 746 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.32, » 5.33, » 5.06.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Alkohol und sehr schwer in Ligroin.

2'.5'-Dimethoxy-4-nitro-stilben.

Auf die gleiche Weise mit Hilfe von 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd durch Erhitzen bis auf 160° gewonnen; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form von gelben Nadelchen, die bei 118° schmelzen. Ausbeute nahezu 1 g.

0.1620 g Sbst.: 0.3992 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1819 g Sbst.: 8.0 ccm N (17° , 443 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.21, » 5.40, » 4.96.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei den Isomeren.

99. Robert Schwarz und Hans Bausch: Über die Einführung der Kieselsäure in den Kern komplexer Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Unsere Kenntnis von der Konstitution der natürlich vorkommenden Silicate ist trotz einer gewissen Zahl von Experimentaluntersuchungen und einer fast überreichen Zahl theoretischer Spekulationen recht dürftig. Daß die letzteren nicht zu einem dauernd befriedigenden Ergebnis geführt haben, ist nicht zu verwundern; aber auch die Resultate der experimentellen Untersuchungen können bisher keineswegs genügen. Anscheinend ist den Experimenten an den Natur-