

Zur Kenntnis farbiger organischer Molekülverbindungen.

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte
PROMOTIONSARBEIT
vorgelegt von
HEINRICH MULLY, dipl. technischer Chemiker
aus **Wien**.

Referent: *Herr Prof. Dr. H. Staudinger*

Korreferent: *Herr Prof. Dr. M. Cérésolle*

142

ZÜRICH 1915.
BUCHDRUCKEREI J. J. MEIER
Plattenstrasse 27.

Leer - Vide - Empty

*Dem Andenken meiner lieben Großmutter
in Dankbarkeit gewidmet.*

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Paul Pfeiffer,

auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seine wertvolle Unterstützung und sein reges Interesse, das er meinen Untersuchungen jederzeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	1— 55
1. Historischer Ueberblick über die Chinhydrinforschung	9
2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	29
a) Kohlenwasserstoffchinhydrone	30
b) Molekülverbindungen des <i>s</i> -Trinitrobenzols	36
c) Perchlorate von Ketonen	41
Experimenteller Teil	56—110
I. Kohlenwasserstoffchinhydrone	56
II. Molekülverbindungen des <i>s</i> -Trinitrobenzols	71
III. Perchlorate ungesättigter Ketone	79

Leer - Vide - Empty

Theoretischer Teil.

Seit der Entdeckung des „grünen Hydrochinons“ im Jahre 1844 durch Wöhler¹⁾ und des „Phenochinons“ durch Wichelhaus²⁾ beanspruchen diese tief farbigen Verbindungen das rege Interesse der organischen Chemiker. Die Konstitution dieser und analoger Körper bildet den Gegenstand zahlreicher Abhandlungen und Untersuchungen; aber erst in neuester Zeit ist es gelungen, weitgehenden Aufschluß über ihre Natur zu erhalten.

Im Folgenden soll zuerst ein historischer Ueberblick über die ältere Chinhydroneforschung gegeben werden, dann werden die neueren Ansichten von P. Pfeiffer geschildert und im Anschluß daran kurz die Resultate der eigenen Untersuchungen erläutert.

I. Historischer Ueberblick über die Chinhydroneforschung.

Die ersten Arbeiten über die Chinhydrone bewegen sich naturgemäß ganz im Rahmen der reinen Valenzlehre.

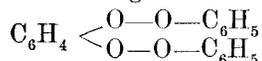
Wöhler fand, daß beim Zusammengießen heißer, wässriger Lösungen von p-Benzochinon und (farblosem) Hydrochinon ein tief farbiger Körper erhalten wird, den er als „grünes Hydrochinon“ bezeichnet. Denselben erhielt er auch bei unvollständiger Oxydation von Hydrochinon oder unvollständiger Reduktion von Chinon. Auf Grund seiner Analysen berechnete Wöhler die empirische Formel zu $C_{25}H_{10}O_8$ (Chinon schreibt er die

¹⁾ Wöhler, A. 51, 145 (1844).

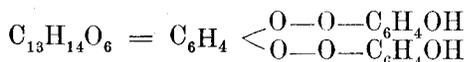
²⁾ Wichelhaus, B. 5, 248 (1872).

Formel $C_{25}H_8O_8$ zu; 1844). Die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung läßt er vorläufig noch offen und schreibt darüber nur: „. . . . Es ist also Chinon plus zwei Aequivalente Wasserstoff. Es ist klar, daß man es auch als eine Verbindung von Chinon mit farblosem Hydrochinon gleich $C_{30}H_{20}O_{10}$ betrachten könnte.“

Einige Zeit später entdeckte Wichelhaus gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydationsprodukte des Phenols einen leuchtend roten Körper, den er „Phenochinon“ nannte, da er dessen Bildung auch beim Zusammenbringen der beiden Komponenten, Phenol und Chinon, in Lösung beobachtete. Nach den Analysen von Wichelhaus kommt dem Phenochinon die empirische Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zu. Trotzdem ist dieser Chemiker geneigt, anzunehmen — gestützt auf die Aehnlichkeit des Phenochinons mit Wöhlers grünem Hydrochinon —, es handle sich hier um eine einfache Oxydation nach der Gleichung $C_6H_6O + O_2 = C_6H_4O_2 + H_2O$, und die Formel des Phenochinons sei nicht $C_{18}H_{16}O_4$, sondern $C_{18}H_{14}O_4$. Er ist also der Meinung, daß Phenol und Chinon (2 : 1) sich unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zu Phenochinon vereinigen und gibt dem Körper demnach folgende Konstitutionsformel:



Durch Auffindung weiterer Verbindungen dieser Art glaubt Wichelhaus¹⁾ seine Auffassung stützen zu können; er empfiehlt Wöhlers Chinhydronformel zu modifizieren und sie folgendermaßen zu schreiben:



Nach Wichelhaus soll der bei der Phenochinonbildung frei werdende Wasserstoff sofort einen Teil des Chinons zu Chinhydron reduzieren.

Um zwischen diesen beiden widersprechenden Ansichten entscheiden zu können, bemüht sich Liebermann²⁾ die Resultate Wöhlers und Wichelhaus zu überprüfen, indem er die Vorgänge bei der Bildung von Chinhydron bezw. Phenochinon

¹⁾ Wichelhaus, B. 5, 846 (1872); siehe auch B. 10, 2005 (1877).

²⁾ Liebermann, B. 10, 1614 (1877).

quantitativ verfolgt. Durch exakte Ausbeutebestimmungen konnte dieser Forscher die Resultate Wöhlers bestätigen; er fand, daß dem Chinhydron die Formel $C_{13}H_{16}O_4$ zukomme und daß bei der Reaktion zwischen Chinon und Phenol weder Wasserstoff entweiche, noch neben der Phenochinonbildung die Entstehung von Chinhydron erfolge.

In seinem Lehrbuch der organischen Chemie versucht auch Kekulé¹⁾ eine Chinhydronformel aufzustellen; er schreibt sie wie folgt:



Daraus ist ersichtlich, daß Kekulé sich wie Liebermann auf die Seite Wöhlers stellt, obwohl er keine Gründe hiefür angibt.

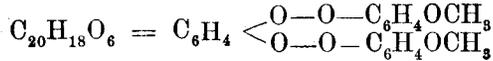
Durch Nietzki²⁾ wurde die Frage nach der Zusammensetzung der Chinhydrone bedeutend geklärt; er fand nämlich, daß man Chinon genau so leicht mit Schwefeldioxyd titrimetrisch bestimmen kann wie Jod. Auf Grund einer Reihe von Maßanalysen gelangte Nietzki zu demselben Resultat wie Liebermann. Auch er empfiehlt die alte Wöhler'sche Formel beizubehalten. Das Resultat dieser Arbeit veranlaßte Wichelhaus³⁾ die Titrationsmethode von Nietzki nachzuprüfen. Nach seinen Erfahrungen wäre der Endpunkt der Reaktion nicht scharf zu erkennen, so daß sich bei seinen Bestimmungen Fehler bis zu 23% ergaben. Um seine Chinhydronformel gegen die verschiedenen Angriffe zu halten, ist Wichelhaus bemüht, gewisse substituierte Chinhydrone zu erhalten. Es gelingt ihm, ein Chinhydron aus Hydrochinonmonomethyläther und Chinon darzustellen. Seiner Beobachtung nach bildet sich nebenbei durch Reduktion von Chinon durch den frei werdenden Wasserstoff in erheblichem Maße Chinhydron. Durch Reduktion des neuen Chinhydrons mit Schwefeldioxyd, Trennung der Reaktionsprodukte und Bestimmung des relativen Verhältnisses der Komponenten (1 : 2,55; 1 : 2,51; 1 : 2,73) hält es Wichelhaus für

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch III, 97 (1866).

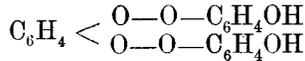
²⁾ Nietzki, B. 10, 2003—2005 (1877).

³⁾ Wichelhaus, B. 12, 1500 (1879).

bewiesen, daß in dem neuen Chinhydron auf je 1 Mol Chinon, 2 Mole Hydrochinonmonomethyläther entfallen und daß seine Formel

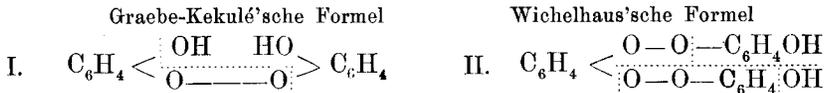


zu schreiben sei; er schließt dann weiter, daß für das gewöhnliche Chinhydron seine Formel



nunmehr endgültig feststehe.

Den Beweisen Liebermanns und Nietzkis für die Chinhydronformel von Wöhler fügt Hesse¹⁾ noch einen dritten hinzu. Hesse versuchte das Chinhydron zu acetylieren. Es stellte sich heraus, daß bei diesem Prozeß ein Zerfall eintritt, indem Chinon und Acetylhydrochinon gebildet werden. Aus dem Mengenverhältnis der erhaltenen Produkte konnte Hesse sichere Schlüsse auf die Zusammensetzung des Chinhydrons ziehen. Er stellt das sehr anschaulich wie folgt dar:



Betrachten wir die beiden genannten Konstitutionsformeln, so lassen sich aus denselben die Atomgruppen des Chinons leicht ausscheiden, während der Rest nichts als Hydrochinon sein kann. Wir finden dann, daß im ersten Fall das Chinhydron aus gleichen Molekülen Chinon und Hydrochinon besteht, während im zweiten Fall auf ein Mol Hydrochinon zwei Mole Chinon kommen. Da nun aber das Hydrochinon in Diacetylhydrochinon übergeht, so müssen im ersten Falle 88,9% Diacetylhydrochinon erhalten werden, im anderen nur 59,5%, wenn die Menge des angewandten Chinhydrons gleich 100 gesetzt wird. Da Hesse nun 85—87% der Acetylverbindung erhielt, so bewies er hiemit, daß auf 1 Mol Chinon 1 Mol Hydrochinon entfällt und somit die Wichelhaus'sche Formel (II) unrichtig ist.²⁾ Auch für das Phenochinon konnte Hesse den Beweis führen, daß bei seiner

¹⁾ Ann. 200, 248 (1880).

²⁾ Wie Hesse richtig bemerkt, ist die von ihm gefundene Bildung von Diacetylhydrochinon gleichzeitig ein Beweis gegen die Zweckmäßigkeit der Graebe'schen Strukturformel des Chinhydrons.

Um diese Theorie zu stützen, führen Jackson und Oenslager an:

1. Nach dieser Theorie sollte sich ein Mol Chinon mit einem Mol eines zweiwertigen oder zwei Molen eines einwertigen Phenols verbinden, was mit den beobachteten Tatsachen im Einklang steht.

2. Chinon sollte sich mit Phenoläthern ohne freies Hydroxyl nicht vereinigen. Nach der damaligen Kenntnis der Verhältnisse traf das zu. (In neuerer Zeit ist es allerdings P. Pfeiffer gelungen, wie später besprochen werden soll, Phenolätherchinhydrone darzustellen.)

3. Hemiacetale sind leicht durch verdünnte Säuren zu zersetzen und zwar desto schwerer je negativere Radikale am Ring gebunden sind. Im Phenoquinon und seinen Analogen sind keine negativen Radikale am Ring gebunden und man muß daher leichte Zersetzlichkeit erwarten, was mit den Tatsachen insofern übereinstimmt als die Chinhydrone nicht nur von Alkalien und Säuren, sondern meist schon von neutralen Lösungsmitteln zersetzt werden.¹⁾

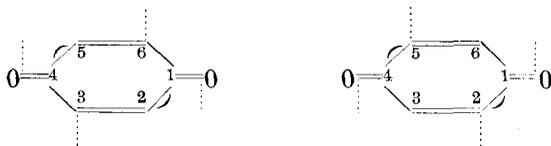
4. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid verläuft bei den Chinhydrone in einer den Hemiacetalen analogen Weise, indem aus den Chinhydrone Chinon und Diacetylhydrochinon aus den Hemiacetalen Methylacetat und Chinon entsteht.

Als mögliche Gegenargumente gegen ihre Theorie führen Jackson und Oenslager selbst die tiefe Farbe aller hierher gehörigen Verbindungen an (die Hemiacetale sind weiß), sie suchen diesen Einwand durch Hinweis auf die gefärbten Natriumsalze des Bromdinitro-phenylmalonsäureesters, des Bromtrinitro-phenyl-malonsäureesters und besonders des Dichlorchinon-dimalonsäureesters zu entkräften. Sie geben jedoch selbst zu, daß diese Erklärung wegen der unvollständigen Analogie wenig befriedigen kann. Um ihre Theorie noch weiter zu stützen, versuchen die beiden Forscher das Natriumsalz des Phenoquins, welches nach ihrer Formel existieren müßte, herzustellen, was ihnen auch allem Anschein nach auf einem Umwege gelang; doch stimmen die Analysen nicht befriedigend.

¹⁾ Clark, Am. chem. Journ. 14, 574 (1892).

Während fast 10 Jahren blieb das Problem nun ohne weitere Förderung. Die Auffassung von Jackson und Oenslager war während dieser Zeit wohl die am meisten verbreitete. Erst nachdem Thiele¹⁾ seine bedeutungsvolle Theorie der Partialvalenzen aufgestellt hatte, griff Posner²⁾, gestützt auf Thiele's Theorie, die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone wieder auf. Posner sah sich veranlaßt, nach einem neuen Ausdruck für die Konstitution der Chinhydrone zu suchen, weil ihm Jacksons und Oenslagers Interpretation der Farbe der Chinhydrone unwahrscheinlich und ungenügend schien und weil diese Formulierung für das von Tröger und Eggert³⁾ aufgefundene Thiophenochinon nicht mehr anwendbar war. Die Eigenschaften des letzteren Körpers verlangten aber unbedingt seine Einordnung in die Klasse der Chinhydrone.

Posner nimmt im Chinon zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen an und versucht, gestützt auf diese Voraussetzung, nicht nur die Addition von Phenolen, sondern auch alle übrigen Chinonreaktionen einheitlich zu erklären. Entgegen der Thiele'schen Ansicht vertritt Posner die Auffassung, daß im Chinon, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist, eine Partialvalenz sich stets nur mit einer solchen, nicht aber nach zwei Seiten hin absättigen könne.



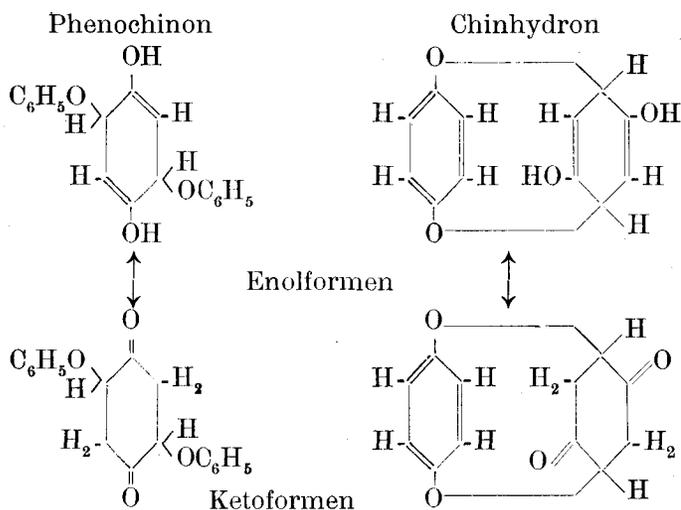
Die Addition von Verbindungen mit einem beweglichen Wasserstoffatom soll nun so erfolgen, daß die Wasserstoffatome an die Sauerstoffatome, die Reste an die doppelte Bindung bei 2 und 5 oder bei 3 und 6 treten. Für das Phenochinon und das Chinhydrone ergeben sich dann umstehende Formeln.

Posner schreibt dazu: „Es zeigt sich hiebei (bei Anwendung seiner Formulierung), daß die von mir vorgeschlagene Formel alle Anforderungen ebenso gut erfüllt, wie die Jackson-Oenslager'sche Formel, daß sich aber die Farbe der Additions-

¹⁾ Thiele, A. 306, 132 (1899).

²⁾ Posner, A. 336, 85 (1904).

³⁾ Tröger u. Eggert, J. pr. Ch. [2] 53, 482 (1896).



produkte ungezwungener durch die neue Formel erklären läßt. In freiem Zustande entsprechen beide Körperklassen wahrscheinlich den Ketoformen. Aus der chinoiden Struktur dieser Verbindungen läßt sich ihre intensive Färbung zur Zufriedenheit erklären, da die Ketogruppe, namentlich wenn sie zweimal im Molekül vorkommt, einer der wichtigsten und häufigsten Chromophore ist. . . . Gegen die verschiedenen chemischen Reagentien verhalten sich dagegen beide Körperklassen entsprechend den Enolformeln Außerdem erklärt die von mir angegebene Formel zur Genüge, weshalb für ein Molekül Chinon, das ja zwei Doppelbindungen bzw. zwei konjugierte Systeme enthält, stets zwei OH oder SH Gruppen zur Anlagerung kommen.“

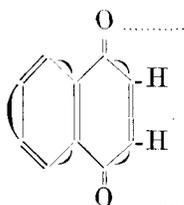
Alle diese Versuche zur Erklärung der Konstitution der Chinhydronen berücksichtigen zu wenig die tiefe Färbung dieser Verbindungen und ihre ungemein leichte Spaltbarkeit durch Säuren, Alkalien und meist auch durch Wasser und Alkohol.

Erst in neuerer Zeit ist durch die Arbeiten von Urban¹⁾, Willstätter und Piccard²⁾, Kurt Meyer³⁾, Schlenk⁴⁾, und besonders P. Pfeiffer⁵⁾ mehr Licht in diese strittige Frage

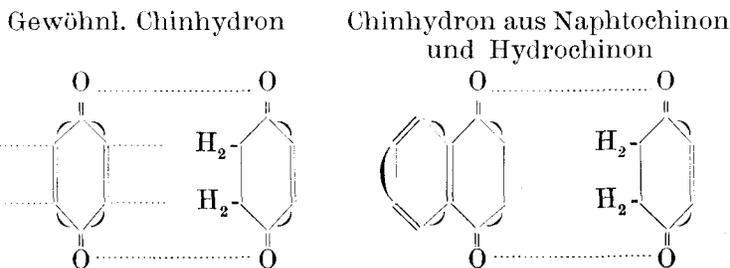
1) Urban, Monatsh. 28, 299 ff. (1907).
 2) Willstätter und Piccard, B. 41, 1458 (1908).
 3) Kurt Meyer, B. 43, 157 (1910).
 4) Schlenk, A. 368, 27 (1909).
 5) P Pfeiffer, A. 404, 1 (1914).

gekommen. Alle diese Forscher geben der Ueberzeugung Ausdruck, daß man es hier mit typischen Molekülverbindungen zu tun habe.

Urban stellte ein Chinhydron aus Naphtochinon und Hydrochinon dar, für das die Posner'sche Formulierung nicht mehr anwendbar war, weil im Naphtochinon nicht mehr zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen vorhanden sind, sondern nur zwei Partialvalenzen an den beiden Sauerstoffatomen:



Deshalb empfiehlt Urban einen anderen Formelausdruck für sein neues Chinhydron und somit für alle analogen Körper dieser Klasse. Er schreibt „Nachdem das Naphtochinon, sowie das Benzochinon die Fähigkeit besitzt, Hydrochinon zu addieren, die beiden Körper aber nur die an den Ketonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so möchte ich glauben, daß diese beiden Partialvalenzen bei der Bildung der Chinhydrone allein eine Rolle spielen. Während jedoch bei den anderen Additionsvorgängen die zuerst durch Partialvalenz gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des ganzen Systems mit ganzen Valenzen gebunden werden, vermute ich, daß bei den Chinhydronen die Bindung durch die Partialvalenzen erhalten bleibt, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen wäre.“ Die Chinhydrone bekämen dann folgende Strukturformeln:



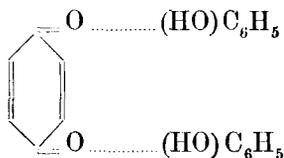
Wie ersichtlich, läßt Urban das Hydrochinon in der Ketoform reagieren.

Mit dieser Erklärung war zum ersten Mal eine Formel aufgestellt, deren Grundlage nicht mehr die reine Valenzlehre bildete. Wie aus den weiteren Ausführungen ersichtlich ist, bedeutete dies einen wesentlichen Fortschritt in der Konstitutionsauffassung der Chinhydrone.

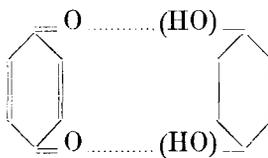
Gelegentlich ihrer schönen Untersuchungen über Chinonimine und Chinonimonium-salze fanden Willstätter und Piccard¹⁾, daß die Wurster'schen Salze nur teilweise chinoid („merichinoid“) konstituiert sind; die tiefe Farbe der Wurster'schen Salze ist nach ihnen gerade die Folge dieser „merichinoiden Natur.“

Was nun die Zusammensetzung dieser Farbsalze anbelangt, so sind Willstätter und Piccard der Ansicht, daß sie den Chinhydrone an die Seite zu stellen sind. Die Analogie zwischen den merichinoiden Wurster'schen Salzen und den Chinhydrone veranlaßten dann diese Forscher, sich über die Konstitution der Chinhydrone zu äußern.

Alle bisher vorgeschlagenen Strukturformeln halten Willstätter und Piccard für unzulänglich, indem sie den Hauptmerkmalen, der Farbe und der leichten Dissozierbarkeit, nicht Rechnung tragen. Die einzige Möglichkeit sei, die Addition mit Hilfe von Partialvalenzen zu erklären, wobei die Chinone ihre starke Residualaffinität hauptsächlich an den beiden Sauerstoffatomen betätigen. „Auch die Phenole, so führen Willstätter und Piccard weiter aus, bekunden bei vielen Additionsreaktionen Partialaffinität an den Hydroxylgruppen.“ Diese Auffassung führt zu folgenden Formeln für das Phenochinon und das Chinhydrone:



Phenochinon

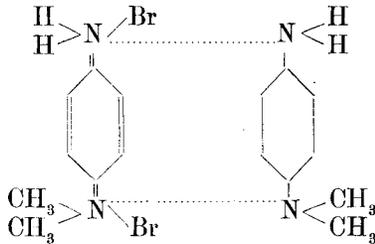


Chinhydrone

¹⁾ Willstätter und Piccard, B. 41, 1458 (1908).

Nach den Anschauungen Willstätters und Piccards sind die Wurster'schen Salze nun wohl in ihrer Zusammensetzung den Chinhydronen streng analog, aber nicht konstitutionell. Ein experimenteller Unterschied zwischen beiden Verbindungsklassen besteht darin, daß die Wurster'schen Salze in wäßriger Lösung ohne merkliche Dissoziation in ihre Komponenten existieren, während die Chinhydronen durch Lösungsmittel sehr leicht zerlegt werden. Willstätter und Piccard nehmen nun an, daß die Beständigkeit der meri-Chinonimoniumsalze darauf zurückzuführen sei, daß in diesem Falle die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlich ausgeglichenen Zustand verbunden sind, den sie mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen. Im Gegensatz dazu soll bei den Chinhydronen dieser Zustand nicht vorhanden sein.

Die Konstitutionsformel für Wursters Rot schreiben Willstätter und Piccard folgendermaßen:



Rot von Wurster

Die Willstätter'schen Formeln wurden von Schlenk¹⁾ einer Kritik unterzogen. Schlenk ist wohl mit Willstätter darin einig, daß die Chinhydronen typische Molekülverbindungen sind, aber er hält die in diesen Körpern wirksamen Kräfte für Funktionen des Gesamtmoleküls.

Zur Begründung seiner Kritik zeigt Schlenk, daß z. B. das von ihm gefundene Chinhydron aus 2 Molen p-Phenylendiamin und 5 Molen Chinon²⁾ nach Willstätter überhaupt nicht formulierbar ist. Er weist auch darauf hin, daß die Chinhydronen aus den verschiedenen Chlorchinonen und Chlor-

¹⁾ Schlenk, A. 368, 271 (1909).

²⁾ Siehe auch Siegmund, M. 29, 1087 (1908).

hydrochinonen desto labilere Gebilde sind, je mehr Chloratome sie enthalten, sodaß das Chloranil (Tetrachlorechinon) mit Tetrachlorhydrochinon überhaupt kein Chinhydron mehr zu liefern im Stande ist.

Schlenk bezeichnet die Chinhydrone und chinhydronartigen Verbindungen als molekulare Anlagerungsprodukte, für die man vorläufig mit Valenzstrichen ebensowenig ein Strukturbild geben kann, als z. B. für die Kohlenwasserstoffpikrate, in denen er bezüglich der Bildungsverhältnisse vollkommene Analoga zu den Chinhydrone erblickt. Auch gegen die Auffassung von Willstätter und Piccard, daß ein konstitutioneller Unterschied zwischen Chinhydrone und merichinoiden Imoniumsalzen bestehe, erhebt Schlenk Einwendungen. Er zeigt, daß die Größe der Dissoziationsfähigkeit bei den merichinoiden Salzen sehr vom Grade der basischen Natur der vereinigten Imine und Amine abhängt; der einzige Unterschied zwischen den merichinoiden Imoniumsalzen und den Chinhydrone, die verschiedenen leichte Spaltbarkeit, sei sicher kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller.

Um neue Gesichtspunkte für die Betrachtung dieser verschiedenen, tief farbigen Verbindungen zu gewinnen, versucht Schlenk neue Typen von Chinhydrone zu finden. Es gelang ihm nicht, solche in festem Zustand zu isolieren. Dennoch kann man seine Experimente als wichtige Vorversuche zu späteren Arbeiten betrachten. So fand Schlenk, daß Hydrochinon-dimethyläther mit Chinon eine braunrote, mit Tetrachlorchinon eine blaue Schmelze gibt. In diesen Schmelzen sind zweifellos die Additionsverbindungen enthalten, doch konnten dieselben nicht isoliert werden.

Neue Perspektiven zu eröffnen gelang H. Haack¹⁾, welcher versuchte, Chinhydrone aus Chinone und aromatischen Kohlenwasserstoffen darzustellen. Dieser Forscher stellte fest, daß beim Zusammenschmelzen von Chloranil mit Kohlenwasserstoffen, wie Stilben, Naphtalin, Acenaphten und Acenaphtylen tief farbige Schmelzen erhalten werden, deren Farbe jedoch beim Erkalten meist wieder verschwindet. Aus Acenaphten bildet sich z. B. schon beim Zusammenreiben mit Chloranil in der

¹⁾ H. Haack, B. 42, 4594 (1909).

Kälte ein violetter Körper, dessen konzentrierte Benzollösung ebenfalls violett gefärbt ist. Die Auffindung der Tatsache, daß Chinone mit Kohlenwasserstoffen tieffarbige Schmelzen liefern, hat in der Folge wesentlich zur Klärung der Chinhydronefrage beigetragen, wenn es auch Haack selbst nicht gelang kristallisierte, feste Chinhydrone darzustellen und näher zu beschreiben. Ueber den Mißerfolg seiner diesbezüglichen Bemühungen äußert sich Haack¹⁾ wie folgt: „Die Chinhydrone, welche Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet, haben sich bis jetzt auch dann nicht als einheitliche Körper fassen lassen, wenn sie wie bei Acenaphten und Chloranil bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Es scheint sich um feste Lösungen zu handeln.“

Im folgenden Jahre wies dann Kurt Meyer²⁾ auf die weitgehende Analogie zwischen den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone (Halochromieverbindungen) und den Chinhydrone hin. Er konnte auch zeigen, daß aus Dianisalacetone und α -Naphthol eine orangegelbe Verbindung erhalten werden kann, welche den Chinhydrone vollständig entspricht. Das Dianisalacetone spielt also hier die Rolle der chinoiden Komponente. Die Tendenz zur Addition hält Meyer für eine Funktion des Gesamtmoleküls, wie Zincke und Mühlhausen³⁾ für die Säureverbindungen und Schlenk⁴⁾ für die Chinhydrone schon vor ihm angenommen haben. Dennoch glaubt er den Ort der Absättigung am Ketonsauerstoff suchen zu sollen.

Gewissermaßen einen Rückschritt bedeutet die Arbeit von M. M. Richter⁵⁾, der die Konstitution der Chinhydrone wieder valenzchemisch zu erklären versuchte. Nach Richter sind die drei Hauptmerkmale der Chinhydrone 1. leichte Bildungsweise, 2. leichte Spaltbarkeit, 3. tiefe Farbe (Farbvertiefung gegenüber den Ausgangsmaterialien). Da nun Richter an den Oxoniumhydrosulfiden des p-Benzochinons die gleichen Eigenschaften beobachtete, so glaubt er die erwähnten Charakteristika

¹⁾ H. Haack, J. pr. 82, 548 (1911).

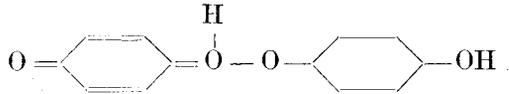
²⁾ Kurt Meyer, B. 43, 157 (1910).

³⁾ Zincke und Mühlhausen, B. 38, 756 (1905).

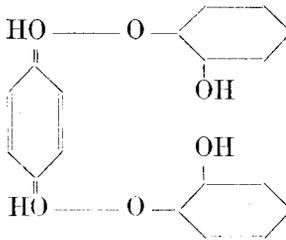
⁴⁾ Schlenk, A. 368, 27 (1909).

⁵⁾ Richter, B. 43, 3603 (1910) und B. 46, 3434 (1913)

der Chinhydrone auf das Vorhandensein vierwertigen Sauerstoffes, bezw. fünfwertigen Stickstoffes zurückführen zu müssen. Demgemäß gibt er dem gewöhnlichen Chinhydrone folgende Formel:



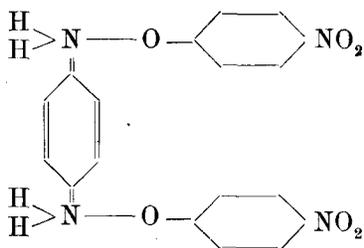
und dem von Siegmund gefundenen Chinhydrone aus einem Molekül Chinon und zwei Molekülen Brenzkatechin die folgende:



Bei diesen Formeln wird die tiefe Farbe nicht nur auf den chinoiden Teil als Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von Hydroxylen als auxochrome Gruppen zurückgeführt. Analog sollen nach Richter auch die Additionsverbindungen von Aminen an Chinone und Chinonimine konstituiert sein.

Die Richter'sche Auffassung ist jedoch durch eine Kritik von A. Knorr¹⁾ gründlich widerlegt worden. Knorr zeigt auf klare und einfache Weise an Richters eigenen Formelbildern, daß nach diesen Formulierungen bei der Bildung, wie bei der Dissoziation der Chinhydrone Wanderungen von Atomen oder Atomgruppen angenommen werden müßten, die nach unserer heutigen Erfahrung so fest gebunden sind, daß eine so leichte Wanderung unmöglich erscheint. Zudem stellte Knorr noch eine wahre Imoniumverbindung, nämlich das p-Nitrophenol-salz des Chinondimins dar, eine Verbindung, der fraglos folgende Struktur zukommt:

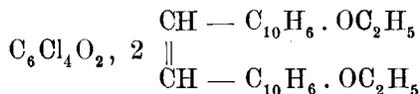
¹⁾ A. Knorr, B. 44, 1503 (1911).



Wie Knorr nun zeigen konnte, fehlt diesem Körper die zu erwartende tiefe Farbe. Das Salz ist nur gelb gefärbt und zwar nicht einmal so tief, wie Nitrophenolnatrium. Im Uebrigen berücksichtigt Richter, wie Knorr sehr richtig bemerkt, gar nicht die von Haack¹⁾ gefundenen Kohlenwasserstoff-chinhydrone, die nach Richter überhaupt nicht zu formulieren wären.

Die von so verschiedenen Seiten versuchte Auffindung neuer Chinhydrontypen gelang in der Folge P. Pfeiffer²⁾, welcher daraufhin eine neue Chinhydron-Theorie entwickelte. Die Pfeiffer'sche Theorie erlaubt, die verschiedenen Arten farbiger organischer Molekülverbindungen auf einfache Weise unter einen ganz einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Anknüpfend an die Schlenk'schen Versuche schmolz P. Pfeiffer Chinone mit einer Anzahl Phenoläthern und Kohlenwasserstoffen zusammen. Dabei beobachtete er stets das Auftreten tiefer Farben, ohne daß es ihm anfangs gelang, diese intensiv gefärbten Körper in wohl charakterisiertem Zustande zu fassen. Erst als dieser Forscher Chloranil (Tetrachlor-p-Chinon) mit Diäthoxydinaphtostilben zu einem Chinhydron zu vereinigen suchte, erhielt er aus der grünen Benzollösung schwarze, kompakte Kristalle mit prachtvoll blauem Oberflächen-glanz. Die Zusammensetzung dieses Körpers gibt Pfeiffer durch folgende Formel wieder:

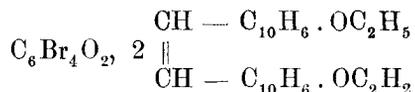


- Auf analoge Weise gelang es Pfeiffer aus Tetrabrom-p-Chinon

¹⁾ H. Haack, B. 42, 4595 (1909)

²⁾ P. Pfeiffer, A. 404, 1 (1914).

(Bromanil) und Diäthoxydinaphtostilben ein Chinhydron herzustellen, dessen Eigenschaften dem Chloranilkörper durchaus entsprechen. Auch der Bromanilkörper bildet schwarze Kristalle mit starkem Oberflächenglanz. Diesem Chinhydron kommt folgende Formel zu:

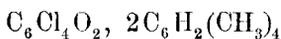


Nachdem so die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinonen und Phenoläthern definitiv nachgewiesen und es damit unwahrscheinlich geworden war, daß in den Chinhydronen der Phenole der Hydroxylwasserstoff an der Bindung der Komponenten beteiligt ist, bleibt im Sinne der Willstätter-Piccard'schen Formulierung nur noch die Annahme einer Verknüpfung der Komponenten durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppe übrig.

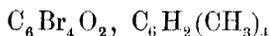
Daß aber auch diese Auffassung nicht richtig sein kann, ergibt sich nach Pfeiffer auf Grund der Tatsache, daß außer Phenolen und Phenoläthern auch aromatische Kohlenwasserstoffe mit Chinonen typische chinhydronartige Verbindungen geben.

Es gelang nämlich P. Pfeiffer, die für seine Theorie so wichtigen Kohlenwasserstoffchinhydronen aufzufinden und zu charakterisieren.

Beim Lösen von Chloranil in geschmolzenem Durolo erhielt P. Pfeiffer eine tief orangerote Schmelze, deren Farbe auch beim Erkalten bestehen blieb. In prächtig kristallisierter Form, in durchsichtigen, leuchtend roten Blättchen bzw. Täfelchen entstand das Durolochinhydron beim Erkalten der heißen Eisessiglösung der Komponenten. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



Auch aus Bromanil und Durolo stellte P. Pfeiffer ein in roten Nadeln kristallisierendes Chinhydron her, das auf 1 Mol Chinon 1 Mol des Kohlenwasserstoffes enthält und somit, wie folgt, geschrieben werden muß:



Diese beiden Kohlenwasserstoffchinhydrone erweisen sich merkwürdigerweise als recht stabil gegen Lösungsmittel. An freier Luft verwittern sie allmählich unter Durolabgabe.

Im Folgenden möchte ich Pfeiffers theoretische Folgerungen wiedergeben. Ich glaube aber, daß es für das Verständnis des Lesers am besten ist, wenn ich dies möglichst mit Pfeiffers eigenen Worten tue, unter Weglassung des für uns weniger Wichtigen.

Pfeiffer schreibt: „Durch die Darstellung der Durolchinhydrone ist die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinhydronen und aromatischen Kohlenwasserstoffen definitiv bewiesen. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß diese Kohlenwasserstoffverbindungen, ebenso wie die Phenolätherverbindungen, den alten Chinhydronen der Phenol- und Aminreihe in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig entsprechen, so kommt man zu dem Schluß, daß alle diese Körper einem und demselben Konstitutionstypus angehören, so daß also bei den Chinhydronen im engeren Sinne weder Hydroxyl- noch Aminogruppe für die Bindung der Komponenten in Betracht kommen kann.

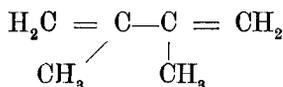
Die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone sind somit die Grundkörper, die Chromogene, von denen sich die Phenol- und Aminchinhydrone durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl bzw. Aminogruppen ableiten. Durch ihre auxochrome Natur bedingen diese Gruppen eine Vertiefung der Farbe, außerdem beeinflussen sie mehr oder weniger stark die Binfestigkeit zwischen benzoider und chinoider Komponente.

Im Speziellen läßt sich über die Art und Weise, wie die Komponenten mit den Chinhydronen miteinander verknüpft sind, folgendes sagen:

Im chinoiden Bestandteil sind jedenfalls die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen anzusehen; denn die Untersuchungen der letzten Jahre über die Halochromieerscheinungen haben gezeigt, daß die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen typisch ungesättigten Charakter besitzen (Addition von Metallsalzen und Säuren).¹⁾

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911) und Kurt Meyer, B. 42: 1149 (1909); 43, 157 (1910).

Die Nebenvalenzen der benzoiden Reste können von aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen oder aber von ungesättigten Kohlenstoffatomen ausgehen. Daß die erstere Auffassung unrichtig ist, geht daraus hervor, daß Hexamethylbenzol, in welchem überhaupt kein aromatisch gebundenes Wasserstoffatom vorhanden ist, mit Chloranil ein rotbraunes, gut kristallisiertes Chinhydron der Formel $C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ gibt.¹⁾ Es kommt also nur noch die zweite Annahme in Betracht, welche durch die Tatsache gestützt wird, daß sich Chloranil in 2,3-Dimethylbutadien-(1,3),

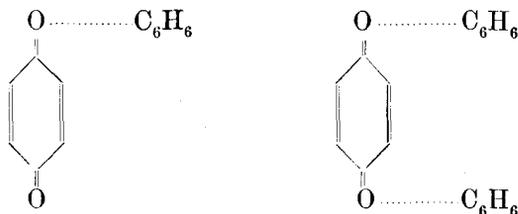


einem typisch ungesättigten Kohlenwasserstoff der Fettreihe, mit oranger Farbe löst, indem auch hier eine chinhydronartige Verbindung entsteht.

Wir erhalten so das Resultat, daß in den Chinhydronen die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man nun, daß bei fast sämtlichen Chinhydronen, inklusive denen der Phenoläther und Kohlenwasserstoffe, auf 1 Mol Chinon 1 oder 2 Mole der benzoiden Komponente kommen, so wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Carbonylsauerstoffatome je ein benzoides Molekül zu binden vermögen.

Im Sinne der Koordinationslehre ist diese Auffassung dahin zu interpretieren, daß Carbonylsauerstoff und benzoides Molekül je eine Nebenvalenz zur Absättigung bringen.

Es lassen sich demnach die Chinhydronen in ihrer überwiegenden Mehrzahl auf die folgenden beiden Schemata beziehen:



¹⁾ Siehe weiter unten (Seite 30) und im Experimentellen Teil (Seite 59).

Ausgehend von diesen Formeln kommen wir nun dadurch zu einer großen Zahl bekannter Chinhydrone, daß wir uns die Benzolmoleküle durch Methylgruppen, Hydroxylgruppen oder Aminogruppen substituiert, bezw. durch kompliziertere benzoiden Moleküle, z. B. solche der Naphtalinreihe ersetzt denken. Eine weitere große Schar von Chinhydrone erhalten wir dadurch, daß wir in all diesen Verbindungen Variationen innerhalb der chinoiden Komponente vornehmen, etwa Wasserstoffatome durch Halogenatome substituieren, statt der ketoiden Sauerstoffatome Imin- bezw. Imoniumreste einführen, oder gar zu chinoiden Systemen der Naphtalinreihe, Diphenylreihe, Anthracenreihe u. s. w. übergehen.

Berücksichtigen wir nun noch, daß diesen offenen „Chinhydrone“ noch „ringgeschlossene Chinhydrone“, d. h. Verbindungen, bei denen die Chinhydronebildung intramolekular erfolgt, an die Seite zu stellen sind — hierher gehören sicherlich zahlreiche chinoide Farbstoffe —, so bekommen wir ein Bild von der großen Mannigfaltigkeit, die in dieser Körperklasse herrscht.“

Weiter führt Pfeiffer aus: „Es darf wohl als ein wesentlicher Vorteil der neuen Chinhydrone theorie angesehen werden, daß sie uns erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydrone zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen.“¹⁾

Für die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone hat Pfeiffer²⁾ schon früher auf Grund seiner systematischen Untersuchungen der Zinntetrachloridverbindungen die Auffassung begründet, daß in ihnen die Metallsalz- bezw. Säuremoleküle koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden sind.

Bezugnehmend auf diese Arbeiten schreibt Pfeiffer: „Berücksichtigen wir nun, daß die Chinone nur eine spezielle Klasse der Ketone darstellen, so kommen wir zu dem Schluß, daß sich die Chinhydrone von den halochromen Systemen einfach durch Ersatz der Metallsalz- und Säuremoleküle durch

¹⁾ Ueber diese Beziehungen siehe Werner, B. 42, 4382 (1909); Kurt Meyer, a. a. O. Schlenk, a. a. O.

²⁾ a. a. O.

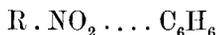
Kohlenwasserstoffmoleküle und deren Oxy- und Aminoderivate ableiten, entsprechend den folgenden Symbolen:

$R_2C = O \dots MeX$; $R_2C = O \dots HX$ halochrome Systeme

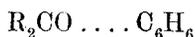
$R_2C = O \dots C_6H_6$; $R_2C = O \dots C_6H_5OH$; $R_2C = O \dots C_6H_5NH_2$
Chinhydrone.

Um von den Chinhydrone zu den Molekülverbindungen der Nitrokörper zu gelangen, brauchen wir uns nur die chinoiden Komponente durch Nitrokörper der verschiedensten Art ersetzt zu denken.

Führen wir diesen Substitutionsprozeß bei den Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone durch, so kommen wir zu den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper, deren von Werner abgeleitetes Konstitutionssymbol:



vollständig dem System der Kohlenwasserstoffchinhydrone



entspricht.

Nun kennen wir außer den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper noch zahlreiche, meist tiefgefärbte Verbindungen der letzteren mit Phenolen und Aminen. Diese so charakteristischen Körper müssen, wie demnächst gezeigt werden soll, als Oxy- und Aminoderivate der entsprechenden Kohlenwasserstoffadditionen aufgefaßt werden, so daß in ihnen die eigentlichen Analoga der Chinhydrone im engeren Sinne vorliegen:

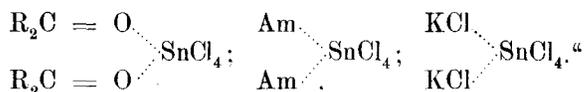
Chinhydrone im engeren Sinne	{	$R_2CO \dots C_6H_5OH$; $R \cdot NO_2 \dots C_6H_5OH$	}	Phenol und
		$R_2CO \dots C_6H_5NH_2$; $R \cdot NO_2 \dots C_6H_5NH_2$		Aminverbind. d. Nitrokörper

Zusammenfassend schreibt Pfeiffer: „Es gelingt mithin drei der wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen. Im Mittelpunkt des Systems stehen die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone bzw. Ketone. Ersetzen wir in ihnen die Kohlenwasserstoffkomponente durch Metallsalz- bzw. Säuremoleküle, so kommen wir zu den „Halochromie-Verbindungen“, führen wir andererseits an Stelle der chinoiden Komponente Moleküle von Nitrokörpern ein, so erhalten wir die Verbindungen der letzteren mit Kohlenwasserstoffen. Wir haben so drei große Klassen zusammengehöriger Chromogene, von denen sich durch

Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Hydroxyl- und Aminogruppen zahllose weitere Verbindungen ableiten, mit denen ihrerseits eine Reihe von Farbstoffen und Farblacken als intramolekulare Nebenvalenzverbindungen in nahem Zusammenhang stehen.“¹⁾

In einer Anmerkung gibt P. Pfeiffer der Anschauung Ausdruck, daß bei näherer Untersuchung noch eine Reihe weiterer Körperklassen, wie die Verbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Metallsalzen u. s. w. hierher gehören dürften.

„Den Anschluß all dieser organischen Molekülverbindungen an die entsprechenden anorganischen Körperklassen vermitteln, wie Pfeiffer noch erwähnt, die Metallsalzverbindungen der Ketone. Mit diesen stehen, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, zwei der bekanntesten Gruppen anorganischer Verbindungen, die Metalllake und die Doppelsalze in engster Beziehung:“²⁾



2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Um die Pfeiffer'sche Theorie noch weiter zu stützen, war es von Interesse, weitere farbige organische Molekülverbindungen herzustellen und zu beschreiben. In erster Linie wurden Versuche zur Darstellung neuer Kohlenwasserstoff-Chinhydrone unternommen, welche im ersten Kapitel dieser Arbeit beschrieben sind. Das zweite Kapitel enthält die Aufzählung derjenigen Versuche, welche sich mit den Molekülverbindungen der Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasser-

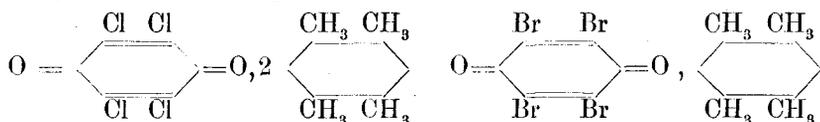
¹⁾ Siehe auch P. Pfeiffer, A. 398, 137 (1913).

²⁾ Siehe auch P. Pfeiffer, A. 376, 285; 310 (1910); Zft. anorg. Chem. 71, 97 (1911).

stoffen und Phenoläthern befassen; der dritte Teil endlich beschäftigt sich mit neuen Halochromieverbindungen, welche ungesättigte Ketone, Fuchson und p-Methoxytriphenylkarbinol mit Ueberchlorsäure geben.

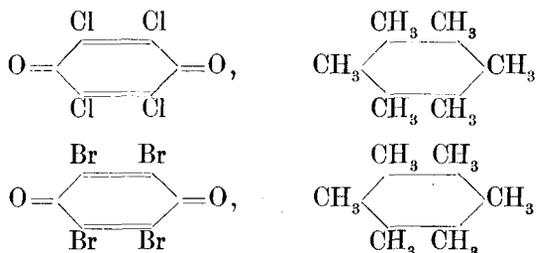
a. Kohlenwasserstoff-Chinhydrone.

P. Pfeiffer stellte bereits zwei Kohlenwasserstoffchinhydrone dar, und zwar die Additionsverbindungen von Durol an p-Chloranil und p-Bromanil.



Die Chloranilverbindung beschreibt P. Pfeiffer als durchsichtige, leuchtend rote Blättchen oder Täfelchen. Das Molekularverhältnis ist hier ein Mol Chloranil auf 2 Mole Durol. Der Bromanilkörper kristallisiert in roten Nadeln und enthält auf 1 Mol Bromanil 1 Mol Durol.

Es war nun von besonderem Interesse, Verbindungen von Chinonen mit Hexamethylbenzol herzustellen, weil im Hexamethylbenzol keine aromatisch gebundenen Wasserstoffatome mehr vorhanden sind. Wenn es nun gelang, mit diesem Kohlenwasserstoff ein Chinhydrone zu erhalten, so war damit gezeigt, daß der aromatisch gebundene Wasserstoff bei der Bindung der Komponenten keine Rolle spielt. In der Tat konnten Kohlenwasserstoffchinhydrone mit Hexamethylbenzol als chinoider Komponente erhalten werden. Die folgenden seien hier angeführt.

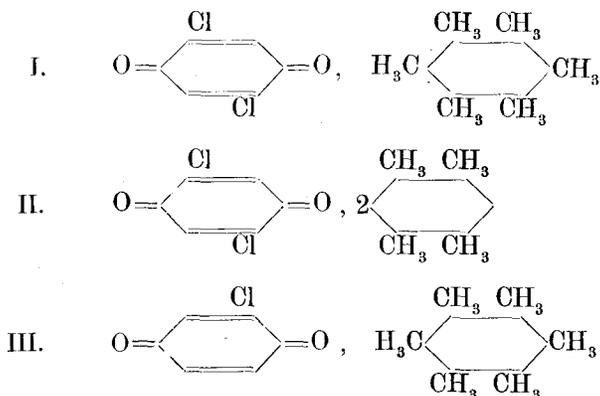


Von diesen beiden Chinhydrone kristallisiert das erstere in violettbraunen Nadeln und zeigt rostroten Oberflächenglanz.

Die Bromanilverbindung ist von dem analogen Chloranilkörper in Kristallform und Farbe fast nicht zu unterscheiden. In beiden Fällen sind die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 miteinander verknüpft; beide Verbindungen sind ziemlich beständig.

Ich versuchte nun festzustellen, inwieweit die Halogenatome im chinoiden Kern zur Bildung fester Kohlenwasserstoffchinhydrone notwendig sind.

Es gelang mir, außer mit Tetrachlor-p-chinon auch mit 2,5-Dichlor-p-chinon und mit Monochlorchinon Kohlenwasserstoffadditionsverbindungen zu erhalten; p-Chinon selbst gibt anscheinend keine festen Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.



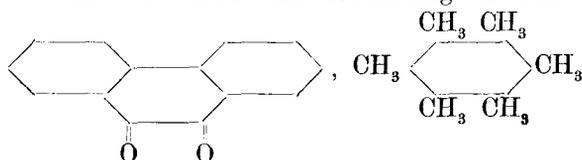
Die mit I. bezeichnete Additionsverbindung kristallisiert in hellroten Nadeln, welche einige Tage im Exsikkator haltbar sind. Das Molekularverhältnis der Komponenten ist 1 : 1. Das analoge Produkt aus Dichlorchinon und Durol (Formel II) bildet orangefelbe Tafeln, welche auf ein Mol chinoider Komponente 2 Mole benzoider Komponente enthalten. Auch diese Molekülverbindung weist nur beschränkte Haltbarkeit auf. Hexamethylbenzol ließ sich auch noch mit Monochlorchinon zu einem Chinhydrone (Formel III) vereinigen, das in orangefarbigem Nadeln kristallisiert und sich als recht wenig beständig erwies. Die beiden Komponenten sind hier im Verhältnis 1 : 1 miteinander verbunden.

Der Umstand, daß chlorfreies p-Benzochinon weder mit Durol noch mit Hexamethylbenzol eine feste Verbindung liefert.

und daß die Unterschiede in der Beständigkeit der Dichlorchinon- und der Monochlorchinonverbindung erhebliche sind (Monochlorchinonverbindungen sind weniger beständig als Dichlorchinonverbindungen) läßt deutlich folgende Gesetzmäßigkeit hervortreten.

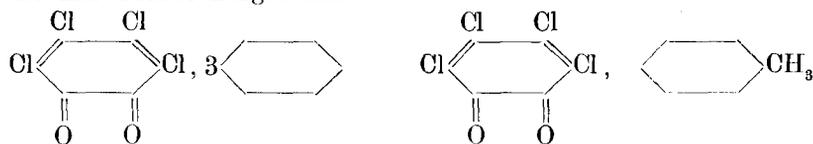
Halogenatome in der chinoiden Komponente erhöhen die Haftintensität für aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von Wichtigkeit war es ferner festzustellen, wie sich *o*-Chinone gegen Kohlenwasserstoffe verhalten. Hier gelang es sogar, eine chlorfreie Additionsverbindung zu isolieren.



Diese aus 1 Mol Phenanthrenchinon und 1 Mol Hexamethylbenzol bestehende Verbindung bildet orangefarbige Nadeln, welche gegenüber dem Grundkörper nur minimale Farbvertiefung aufweisen.

Von weiteren *o*-Chinonen wurde das Tetrachlor-*o*-chinon in seinem Verhalten gegen aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. In der Literatur sind bereits zwei Verbindungen dieser Reihe angeführt. Cousin¹⁾ hat die Additionsverbindung von *o*-Chloranil mit Benzol Jackson und Mac Laurin²⁾ haben, die mit Toluol hergestellt.



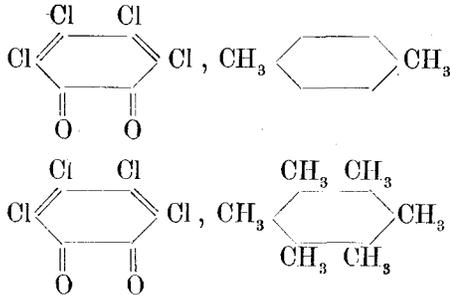
Besonders die erste dieser Verbindungen war wegen ihrer abnormen Zusammensetzung von Interesse. Ich sah mich daher veranlaßt, die Zusammensetzung dieses Körpers zu kontrollieren; die Angaben von Cousin konnten bestätigt werden. Die Verbindung ist außerordentlich labil; sie ist nur ganz kurze Zeit in der Kälte in einer Benzolatmosphäre haltbar. Ueber

¹⁾ Cousin, C. r. 129, 967 (1899).

²⁾ Jackson u. Mac Laurin, Am. chem. Journ. 38, 168 (1907).

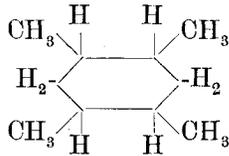
die Bindung des überschüssigen Benzolmoleküls ist noch nichts mit Bestimmtheit auszusagen. Auch die Nachprüfung der Zusammensetzung des Toluolkörpers führte zu den von Jackson und Mac Laurin angegebenen Resultat. Beide Verbindungen sind nicht tiefer gefärbt als o-Chloranil selbst.

Als neue Repräsentanten der o-Chloranil-Kohlenwasserstoffchinhydrone seien die folgenden angeführt:



Während der Xylokörper noch rot (Farbe des Grundkörpers) ist, bildet die Hexamethylbenzolverbindung schon grün-schwarze glänzende Nadelchen, so daß auch hier, wie beim entsprechenden p-Chloranilkörper wesentliche Farbvertiefung zu beobachten ist.

Für die Theorie der Chinhydrone war es noch von Bedeutung, das Verhalten des Hexahydrodurols



gegen Chinone zu studieren.

Nach der Pfeiffer'schen Theorie sollte ein derartiger Kohlenwasserstoff mit Chinonen keinerlei Farbvertiefung geben; in der Tat verhielt sich das nach der Vorschrift von R. Willstätter dargestellte Hexahydrodurol ganz indifferent gegen p-Chloranil, p-Bromanil und 2,5-Dichlorchinon, sowohl im unverdünnten Zustand als auch nach der Verdünnung mit Benzol. p-Chloranil z. B. löst sich in geschmolzenem Durol mit blutroter Farbe, in Hexahydrodurol dagegen nur grünstichiggelb. Auch p-Bromanil gibt mit Durol eine undurchsichtig blutrote Schmelze,

während es sich in Hexahydrodurol nur gelb löst. Beim 2,5-Dichlorchinon ist der Unterschied noch immer sehr deutlich. Dichlorchinon gibt mit Durol eine orangefarbige Schmelze mit dem hydrierten Kohlenwasserstoff dagegen bleibt die Farbe gleich der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel (gelb). Wir sehen also, daß sich das Hexahydrodurol durchwegs indifferent gegen chinoide Körper verhält, während im Gegensatz dazu Durol intensive Farbenreaktionen gibt.¹⁾

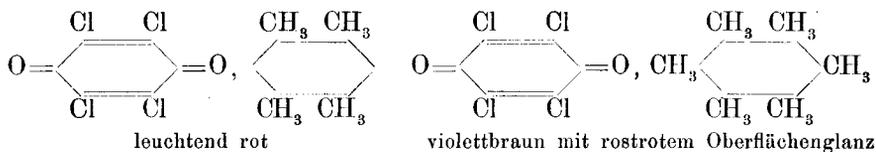
Nach der Pfeiffer'schen Theorie war zu erwarten, daß sich im Gegensatz zu den Naphtenen die Terpene, als ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wiederum den aromatischen Kohlenwasserstoffen an die Seite stellen würden. Das ist in der Tat der Fall.

Während sich p-Chinon in Benzol und Limonen noch mit der gleichen Farbe löst (tiefgelb), ist der Farbenunterschied beim 2,5-Dichlorchinon schon deutlich sichtbar. Dichlorchinon löst sich in Benzol grünstichig-gelb, in Limonen tiefgelb. Noch deutlicher wird der Unterschied beim p-Chloranil, welches sich in Benzol grünstichiggelb, in Limonen dagegen in gelinder Wärme mit oranger Farbe löst. Beim Erkalten der Limonenlösung kristallisiert dann Chloranil aus und die Farbe hellt sich bis zu tiefgelb auf.²⁾

Es liegt nun die Frage nahe, ob sich aus den beobachteten Farbenercheinungen bei Kohlenwasserstoffinhydronen gewisse Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen. Es ergibt sich Folgendes:

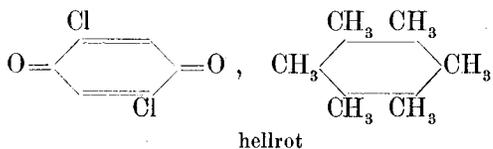
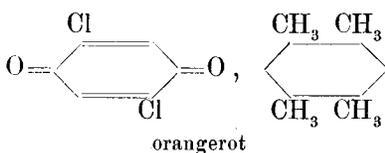
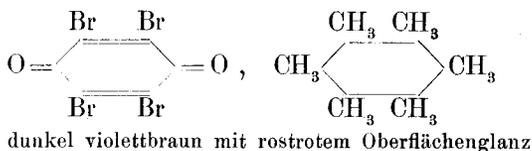
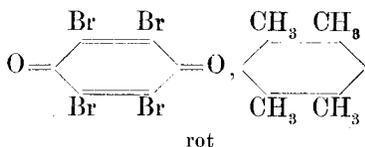
Methylgruppen im benzoiden Kern wirken bathochrom, Methylgruppen des chinoiden Kernes hingegen hypsochrom.

Daß Methylgruppen im benzoiden Kern die Farbe vertiefen, zeigt sich ja schon an den Farbunterschieden zwischen den Durol- und Hexamethylbenzolverbindungen.



¹⁾ Siehe experimenteller Teil Seite 70.

²⁾ " " " " " 71.



Auch die Lösungsfarben von Chinonen in aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen dieselbe Gesetzmäßigkeit erkennen. Als Beispiele will ich hier die Farbenreaktionen anführen, welche p-Chinon und p-Chloranil mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen geben.

Die Lösungsfarbe von p-Chinon in Benzol ist grünstichig-gelb, in p-Xylol desgleichen. In geschmolzenem Durol dagegen löst sich Chinon schon mit tiefgelber Farbe. Die Schmelze mit Hexamethylbenzol ist sogar orange-gelb.¹⁾

Aehnliches finden wir beim p-Chloranil. Hier ist die Benzollösung grünstichig-gelb, die Xylollösung orangestichig-gelb. Die Lösung in geschmolzenem Durol ist schon blutrot, beim Hexamethylbenzol vertieft sich die Farbe bis violettrot.²⁾

Daß Methylgruppen im chinoiden Kern gerade die entgegengesetzte Wirkung wie im benzoiden hervorrufen, läßt sich am besten durch einen Vergleich der Farbenreaktionen, welche p-Chinon und Durochinon mit geeigneten Verbindungen geben, zeigen.

¹⁾ Siehe Seite 67 des experimentellen Teils. ²⁾ Ebenda Seite 67.

Die Lösungsfarben der beiden angeführten Chinone in Benzol, p-Xylol und Durol sind zwar noch identisch, aber schon beim Hexamethylbenzol ist ein deutlicher Unterschied wahrzunehmen. So gibt p-Chinon mit Hexamethylbenzol eine orangestichiggelbe Schmelze, mit Durochinon dagegen nur eine rein gelbe. Besonders auffallende Unterschiede treten bei den Lösungsfarben der beiden Chinone in Phenol, Anilin, und Dimethylanilin zu Tage. Benzochinon löst sich in Phenol orange, Durochinon dagegen dunkelgelb. Mit Anilin gibt Benzochinon eine blutrote, Durochinon nur eine hellorange Färbung. Die Farbe, mit der sich Benzochinon in Dimethylanilin löst, ist violettrot, die Farbe der entsprechenden Durochinonlösung aber nur orangerot.¹⁾

Eine weitere Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man die Wirkung von Halogenatomen auf die Farbe untersucht.

Halogenatome im chinoiden Kern wirken bathochrom.

Hierzu seien folgende markante Beispiele angeführt: In geschmolzenem Hexamethylbenzol löst sich p-Chinon orangegelb, Monochlorechinon orangerot, 2,5-Dichlorechinon undurchsichtig blutrot und p-Chloranil violettrot. Für Stilben ergibt sich dieselbe Gesetzmäßigkeit. Die Schmelze von Stilben mit p-Chinon ist orange, mit Monochlorechinon orangerot, mit 2,5-Dichlorechinon blutrot und mit Tetrachlor-p-chinon violettrot. Noch auffälliger ist die Farbvertiefung durch Cloratome beim Zusammenschmelzen von p . p'-Dimethoxystilben mit Chinonen; p-Chinon liefert eine gelbrote, Monochlorechinon eine undurchsichtig violettrote, Dichlorechinon eine reinviolette und Chloranil eine blaue Schmelze.

b. Molekülverbindungen des s-Trinitrobenzols.

Im historischen Teil dieser Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach der Pfeiffer'schen Theorie völlige Parallelität zwischen den Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinhydrone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper besteht.²⁾ Es schien mir daher von Wichtigkeit zu sein, eine

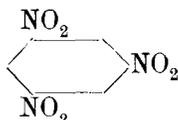
¹⁾ Siehe Seite 68 des experimentellen Teils.

²⁾ „ „ 18.

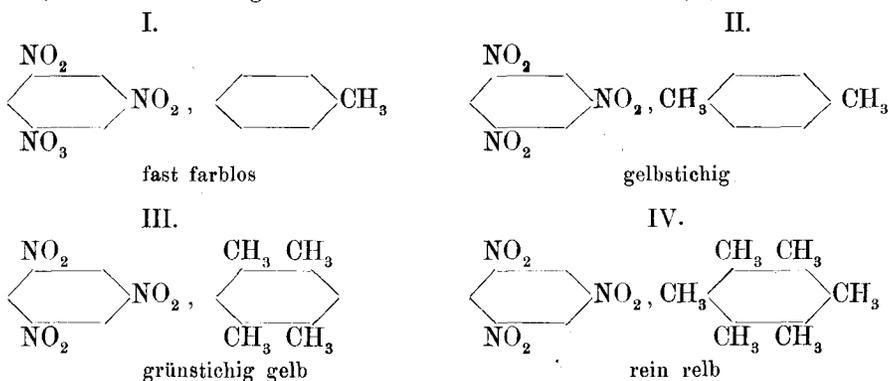
vergleichende Untersuchung der Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper durchzuführen, um die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten festzulegen und sie mit denen bei Chinhydronen zu vergleichen.

Bisher waren farbige Molekülverbindungen von Nitrokörpern mit Kohlenwasserstoffen nur in sehr geringer Zahl bekannt. Vor allem fehlten hierhergehörige Verbindungen, welche sich von Nitrokohlenwasserstoffen ableiten, während entsprechende Verbindungen der Pikrinsäure ja schon längst gut untersucht sind.

Für die vorliegenden Untersuchungen diene als nitroide Komponente s-Trinitrobenzol. (Das verwendete Präparat war fast farblos).



Es gelang nun leicht, Verbindungen des Trinitrobenzols mit Toluol, p-Xylol, Durol und Hexamethylbenzol herzustellen (eine Verbindung mit Benzol war schon bekannt).¹⁾

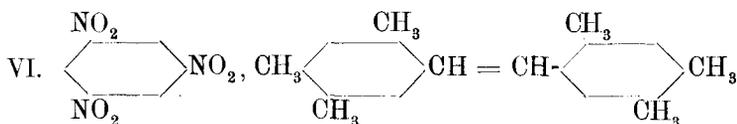


Die Toluolverbindung (Formel I) kristallisiert in fast farblosen, langen Nadeln, welche an der Luft ungemein rasch verwitern und nur kurze Zeit in einer Toluolatmosphäre haltbar sind. Das Molekularverhältnis der Komponenten ist 1 : 1. Der analoge Körper mit p-Xylol (Formel II) gleicht völlig dem Toluolkörper und ist nur ganz wenig tiefer gefärbt. Auch diese

¹⁾ Hepp, A. 215, 376 (1882).

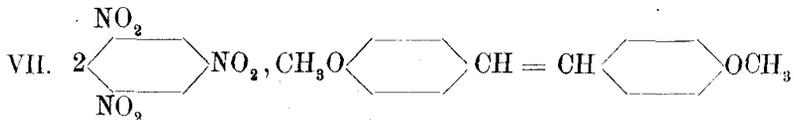
Additionsverbindung ist an der Luft nur einige Minuten haltbar. Durol gibt mit *s*-Trinitrobenzol ein in grünstichiggelben Blättchen kristallisierendes Additionsprodukt (Formel III), welches an der Luft einige Zeit haltbar ist. Die Komponenten sind auch hier im Verhältnis 1 : 1 verbunden. Die Addition von Hexamethylbenzol an *s*-Trinitrobenzol (Formel IV) endlich liefert eine in rein gelben, großen Nadeln kristallisierende Verbindung, für die das Molekularverhältnis 1 : 1 gefunden wurde.

Diesen Verbindungen schließen sich die folgenden beiden Additionsprodukte der Stilben-Reihen an:



Stilben ist im Stande, 2 Moleküle *s*-Trinitrobenzol (Formel V) zu addieren; die Verbindung kristallisiert in rein gelben Nadeln von 1—2 cm Länge; ihre Farbe ist mit freiem Auge von der der Hexamethylbenzolverbindung nicht zu unterscheiden. Die Molekularverbindung aus 1 Mol *s*-Trinitrobenzol und 1 Mol (3, 4, 6; 3', 4', 6') Hexamethylstilben (Formel VI) bildet zinnoberrote Prismen. Beide Verbindungen sind recht beständig.

Auch mit *p-p'*-Dimethoxystilben konnte eine farbige Molekülverbindung isoliert werden.



Dieser Körper (Formel VII) bildet leuchtend blutrote Nadeln und enthält auf 1 Mol Dimethoxystilben 2 Mole Trinitrobenzol.

Aus diesem Versuchsmaterial lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:¹⁾

„Methylgruppen im benzoiden Kern wirken bathochrom.“²⁾

¹⁾ Ueber die Gesetzmäßigkeiten siehe auch Werner, B. 42, 4324 (1909).

²⁾ Siehe Tabelle Seite 78 des experimentellen Teiles.

So ist die Toluolverbindung noch fast farblos, die Xylolverbindung gelbstichig, die Durolverbindung grünstichiggelb und die Hexamethylbenzolverbindung rein gelb.

Auch in der Stilbenreihe läßt sich der Einfluß der Methylgruppen deutlich zeigen. Während der Körper mit Stilben selbst rein gelb ist, vertieft die Addition von Hexamethylstilben die Farbe bis zinnoberrot.

Daß Methoxylgruppen eine ähnliche Wirkung wie Methylgruppen hervorbringen, zeigt ein Vergleich der Molekülverbindungen von Stilben und p,p'-Dimethoxystilben mit s-Trinitrobenzol. Die Stilbenverbindung ist rein gelb, die Methoxystilbenverbindung aber zinnoberrot.

Wir können daher sagen:

„Methoxylgruppen in der benzoiden Komponente geben wie Methylgruppen Farbvertiefung.“¹⁾

Es ergeben sich also hier Gesetzmäßigkeiten, die denen der Kohlenwasserstoffchinhydrone und der Chinhydrone mit Methoxylgruppen²⁾ vollständig entsprechen.

Bei den Kohlenwasserstoffchinhydrone wurde aber weiterhin gefunden, daß Methylgruppen im chinoiden Kern hypsochrom wirken. Wie verhalten sich in dieser Beziehung die Molekülverbindungen der Nitrokörper? — Wir finden auch hier völlige Analogie zwischen den beiden Klassen farbiger Additionsverbindungen.

Verglichen wurden die Lösungsfarben von p-Dinitrobenzol und Dinitrodurol.



Folgende Tatsachen seien hervorgehoben: Durol gibt mit p-Dinitrobenzol ein grünstichiges Gelb, mit Dinitrodurol bleibt die Schmelze fast farblos. Geschmolzenes Hexamethylbenzol löst sich in Dinitrobenzol rein gelb, Dinitrodurol dagegen fast farblos. Die Reaktion zwischen Phenol und Dinitrobenzol ergibt eine rein gelbe Färbung; zwischen Phenol und Dinitro-

¹⁾ Siehe Tabelle Seite 78 des experimentellen Teiles.

²⁾ Hierüber siehe P. Pfeiffer, A. 404, 7. (1914) Anmerkung.

durol bleibt die Flüssigkeit wiederum ungefärbt. Beim Hydrochinon wird der Unterschied noch deutlicher. Mit p-Dinitrobenzol erhält man hier eine rotorange Färbung, mit Dinitrodurol nur eine hellgelbe. Anilin und p-Dinitrobenzol geben ein Orangerot, Anilin und p-Dinitrodurol ein reines Gelb. Am auffälligsten zeigt sich der Farbunterschied beim Dimethylanilin, welches Dinitrobenzol braunrot löst, Dinitrodurol dagegen rein gelb. Es ist also hier der Satz gültig:

„Methylgruppen in der nitroiden Komponente wirken hypsochrom.“¹⁾

Nach obigem üben Methyl- und Methoxygruppen, wenn sie an die benzoide Komponente gebunden sind, analoge Wirkungen aus. Es war also zu erwarten, daß sich diese Gruppen auch in der nitroiden Komponente in ihrer Wirkung entsprechen würden.

Diese Gesetzmäßigkeit wurde durch Vergleich der Farbreaktionen, welche s-Trinitrobenzol und 1, 3, 5-Trinitro-6-anisol



mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen geben, geprüft.²⁾ Folgendes wurde gefunden:

Die Benzollösung von Trinitrobenzol ist farblos, die von Trinitroanisol hell grünstichig gelb. Xylol löst Trinitrobenzol hell grünstichig gelb. Durol gibt mit beiden Nitrokörpern dieselbe Farbreaktion (satt grünstichig gelb). Hexamethylbenzol läßt die erwartete Gesetzmäßigkeit schon deutlich hervortreten. Dieser Kohlenwasserstoff liefert mit Trinitrobenzol eine orange-stichig gelbe Färbung, mit Trinitroanisol nur eine gelbe. Noch deutlicher tritt der Unterschied beim Hydrochinon zu Tage, welches Trinitrobenzol blutrot löst, Trinitroanisol dagegen orange-rot. Anilin löst Trinitrobenzol orangerot, Trinitroanisol rotorange. Dimethylanilin endlich gibt mit Trinitrobenzol ein Carminrot, mit Trinitroanisol ein Orangerot.

¹⁾ Siehe Tabelle Seite 79 des experimentellen Teiles.

²⁾ " " " 78 " " "

Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, ist bei Anwendung von Benzol und *p*-Xylol als Lösungsmittel die Wirkung der Methoxylgruppe scheinbar umgekehrt, wie erwartet wurde, während in allen anderen Fällen die hypsochrome Wirkung der Methoxylgruppe klar zum Ausdruck kommt.

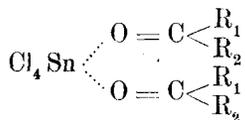
Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches scheint mir darin zu liegen, daß beim Benzol und Xylol nur sehr wenig Additionsverbindung in der Lösung vorhanden ist und daher die tiefere Eigenfarbe des Trinitroanisols zur Geltung kommt. Im Gegensatz dazu ist bei den anderen angeführten Beispielen so viel Additionsverbindung in der Lösung enthalten, daß die geringe Differenz in der Farbe der Ausgangsmaterialien die erzeugte tiefe Farbe der Additionsprodukte nicht mehr beeinflussen kann, so daß die erwartete Gesetzmäßigkeit klar hervortritt. Wir können sagen:

„Methoxylgruppen üben denselben Einfluß in der nitroiden Komponente aus wie Methylgruppen. Beide wirken hypsochrom.“

c. Perchlorate von Ketonen.

Der dritte Teil dieser Arbeit gibt einen Beitrag zur Kenntnis der Halochromieverbindungen, deren Analogie mit den Chinhydrone schon in der theoretischen Einleitung erwähnt worden ist.

Von den Halochromieverbindungen der Ketone wurden bisher vor allem die Zinntetrachloridverbindungen von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern systematisch untersucht.¹⁾ P. Pfeiffer konnte zeigen, daß unabhängig von der Zahl und dem Ort der Aethylenlücken oder Methoxylgruppen 1 Molekül Zinntetrachlorid stets 2 Moleküle Keton anzulagern im Stande sind. Dies steht in guter Uebereinstimmung mit dem Umstand, daß die Koordinationszahl für Zinn gleich 6 ist. Ferner konnte P. Pfeiffer beweisen, daß die Konstitution der Zinntetrachloridverbindungen am besten durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht wird.



¹⁾ Siehe P. Pfeiffer, A. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

An Hand eines großen experimentellen Materials gelang es P. Pfeiffer auch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf die Farbe der Halochromieverbindungen aufzudecken; er konnte zeigen, daß die Farbe in ganz bestimmter Abhängigkeit von dem Orte und der Zahl der Aethylenlücken bezw. der Methoxygruppen steht.

Diese Untersuchungen klärten die Halochromieverbindungen der Metallsalze vollständig auf, aber es fehlte vor allem noch eine systematische Untersuchung der Säureadditionsprodukte der Ketone. Von mehreren Forschern sind zwar eine Reihe derartiger Verbindungen mit den verschiedensten Säuren hergestellt und beschrieben worden, doch zeigen alle diese Körper anscheinend wenig Regelmäßigkeit in ihrer Zusammensetzung, so daß nicht sicher festzustellen war, ob bei den Säureverbindungen nicht außer der Carbonylgruppe auch noch die Aethylenlücken oder etwa die Methoxygruppen an der Addition beteiligt sind. Diese letztere Annahme hatte umso mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als eine bedeutende Zahl von Halochromieverbindungen mit einer größeren Zahl von Säuremolekülen als der Zahl der Carbonylgruppen entspricht aufgefunden worden sind. Im Folgenden einige Beispiele:

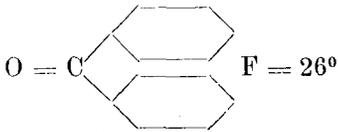
Dibenzalaceton kann 1 oder 2 Mole Halogenwasserstoffsäure, 1 Mol Schwefelsäure oder 1 Mol Trichloressigsäure addieren. 1 Mol Dianisalaceton verbindet sich mit $1\frac{1}{2}$ Molen Schwefelsäure, 1 oder 2 Molen Dichloressigsäure, 1—2 Molen Trichloressigsäure. Noch verschiedenere Molekularverhältnisse treffen wir bei den Säureverbindungen des Dicinnamyldenacetons. Dieses Keton verbindet sich mit 1 oder 2 Molen Salzsäure, oder 6 Molen Monochloressigsäure, oder 2 Molen Dichlor- bezw. Trichloressigsäure. Es war daher unklar, ob man die Säureverbindungen der Ketone den Metallsalzverbindungen wirklich an die Seite stellen könne.

Aus Untersuchungen von K. A. Hofmann¹⁾ schien hervorzugehen, daß sich speziell die Ueberchlorsäure gut für systematische Versuche eignen würde, weil hier vor allem sogens. saure Salze selten zu sein scheinen.

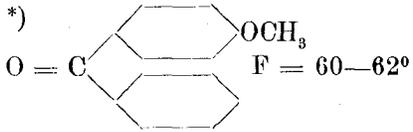
¹⁾ K. A. Hofmann, B. 39, 3146 (1906); B. 42, 2031; 4390; 4856 (1909). B. 43, 178, 183, 2624 (1910). B. 44, 1766 (1911).

In der Tat hat eine eingehende systematische Untersuchung gezeigt, daß die Perchlorate sich ausgezeichnet zum Studium der Halochromieerscheinungen mit Säuren eignen.

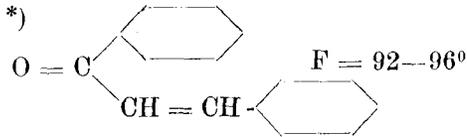
Zunächst möchte ich eine Orientierung über die untersuchten Ketone geben; sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:



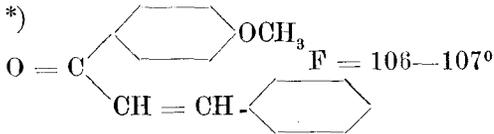
weiße Prismen und Säulen



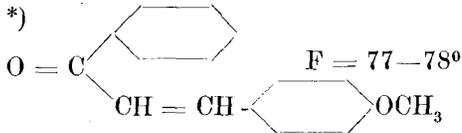
gelbstichigweiße Prismen



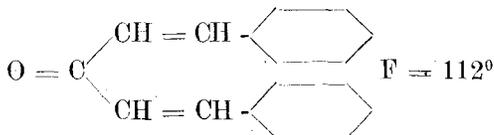
hellgelbe Prismen



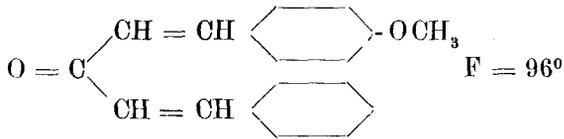
hellgelbe Nadeln



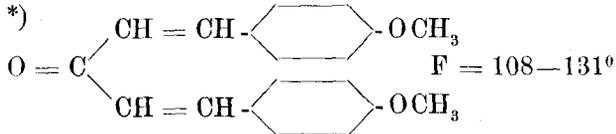
hellgelbe Nadeln



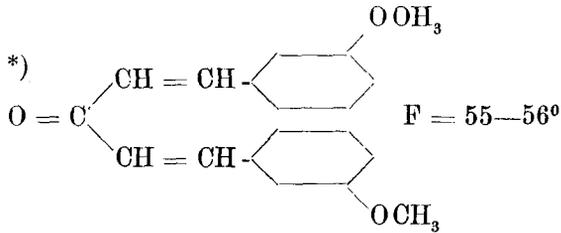
hellgelbe Blättchen oder Nadeln



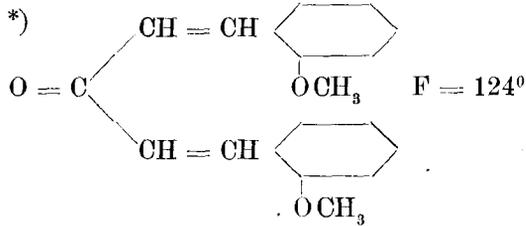
hellgelbe warzenförmig gruppierte Nadeln



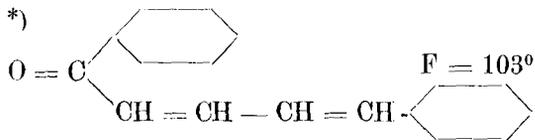
hellgraugelbe Blättchen



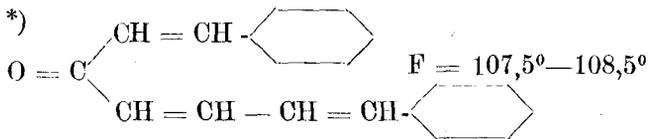
hellgraugelbe Nadeln



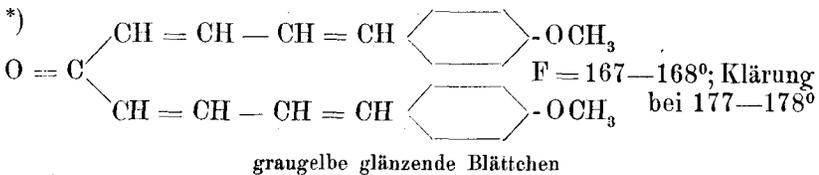
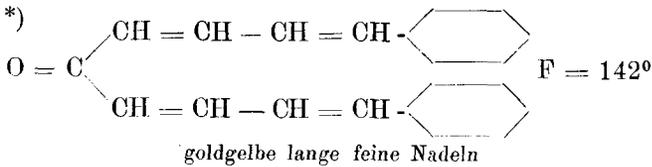
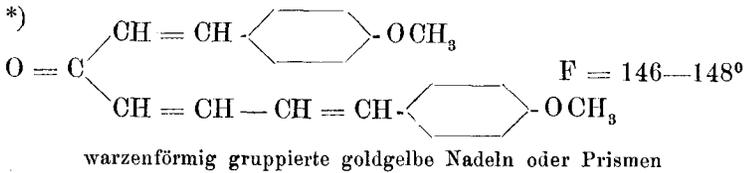
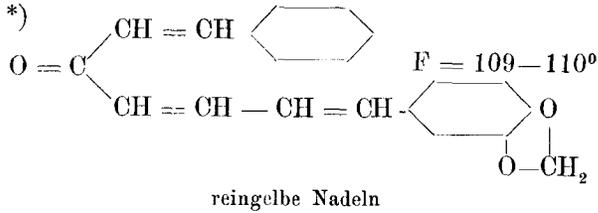
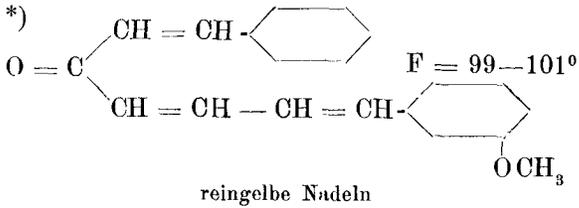
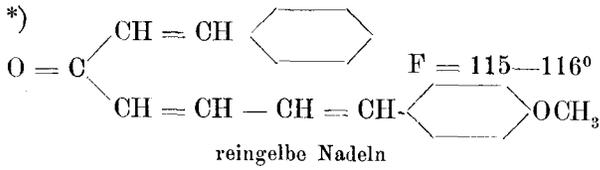
hellgrünstichiggelbe Blättchen



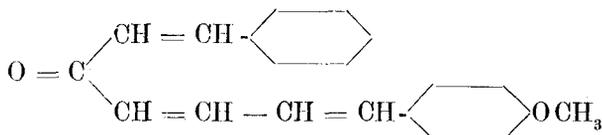
hellgrünstichiggelbe Nadeln



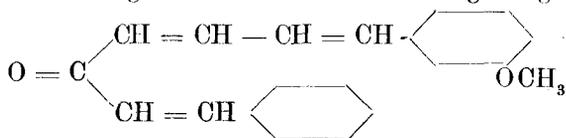
reingelbe Nadeln



Von diesen Ketonen, welche alle nach der Claisen'schen Methode dargestellt wurden, sind die folgenden neu:

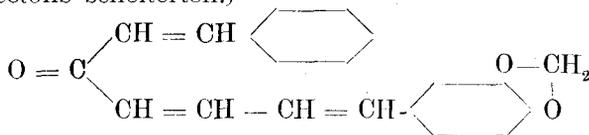


p-Methoxy-cinnamyliden-benzalaceton wurde durch Kondensation von p-Methoxyzimtaldehyd und Benzalaceton mit verdünnter Natronlauge in alkoholischer Lösung dargestellt.

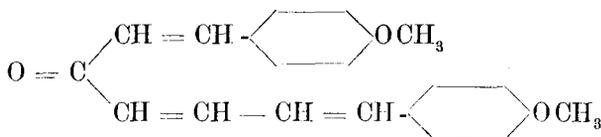


m-Methoxy-cinnamyliden-benzalaceton erhielt ich in analoger Weise aus dem bisher ebenfalls noch unbekanntem m-Methoxyzimtaldehyd, der sich seinerseits durch Kondensation von m-Methoxybenzaldehyd mit Acetaldehyd und Fraktionierung des Rohproduktes im Vacuum darstellen läßt.

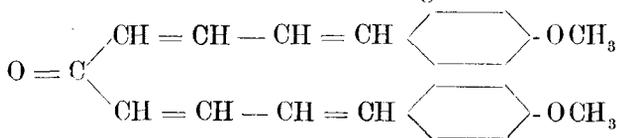
(Versuche zur Gewinnung des o-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetons scheiterten.)



Methylendioxy-cinnamyliden-benzalaceton wurde in der gleichen Weise erhalten wie das p- und m-Methoxyderivat.

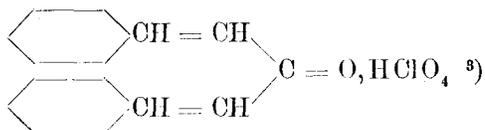
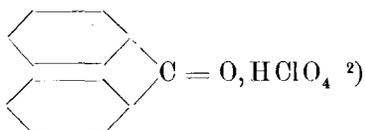


p,p'-Dimethoxy-cinnamyliden-benzalaceton bildet sich bei der Kondensation von Anisalaceton und p-Methoxyzimtaldehyd mit verdünnter alkoholischer Natronlauge.



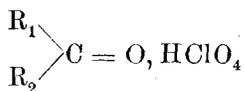
p,p'-Dimethoxy-dicinnamyliden-aceton konnte durch Kondensation von p-Methoxyzimaldehyd und Aceton mit verdünnter alkoholisch wässriger Natronlauge und Behandeln des so gebildeten p-Methoxy-cinnamylidenacetons¹⁾ mit einem weiteren Molekül p-Methoxyzimaldehyd erhalten werden.

Alle in der vorstehenden Tabelle angeführten Ketone verbinden sich mit Ueberchlorsäure zu kristallisierten Additionsprodukten, deren Farbe von farblos über gelb, rot, violett, blau bis blauschwarz variiert. Von den Perchloraten der obigen Ketone waren die folgenden schon bekannt:



Neu dargestellt wurden die Perchlorate der in der Tabelle mit einem (*) bezeichneten Ketone; von diesen wurden zwölf analysiert.

Besonders wichtig ist nun die Tatsache, daß alle analysierten Perchlorate auf 1 Mol Keton, 1 Mol Ueberchlorsäure enthalten, entsprechend der Formel



Da somit die Zusammensetzung der Perchlorate unabhängig von der Zahl der Aethylenlücken und Methoxylgruppen gefunden wurde, so ergibt sich die Folgerung, daß für die Bindung der Ueberchlorsäure nur die Carbonylgruppe in Betracht kommen kann. Die Konstitution der Perchlorate muß daher in Analogie zu der der Zinntetrachloridverbindungen durch das folgende Schema wiedergegeben werden:

¹⁾ Dieses Zwischenprodukt war bisher ebenfalls noch unbekannt.

²⁾ K. A. Hofmann, B. 43, 178 (1910).

³⁾ K. A. Hofmann, B. 42, 4857 (1909).

Die große Analogie, die nach alledem im konstitutionellen Aufbau der Verbindungen der Ketone mit Zinntetrachlorid und Säuren besteht, läßt erwarten, daß auch in den Eigenschaften beider Verbindungsklassen weitgehende Uebereinstimmung herrscht. Vor allem war vorauszusehen, daß die von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern bei den Zinntetrachloridverbindungen der Ketone aufgefundenen Farbengesetze bei den Säureverbindungen ebenfalls auftreten. Das ist in der Tat der Fall; allerdings konnten die festen Perchlorate nicht untereinander verglichen werden, weil diese meist intensive Oberflächenfarben zeigen, welche die Grundfarben verdecken. Als geeignet zum Vergleich erwiesen sich die Lösungsfarben, welche die verschiedenen Ketone in Eisessiglösung mit Ueberchlorsäure geben.

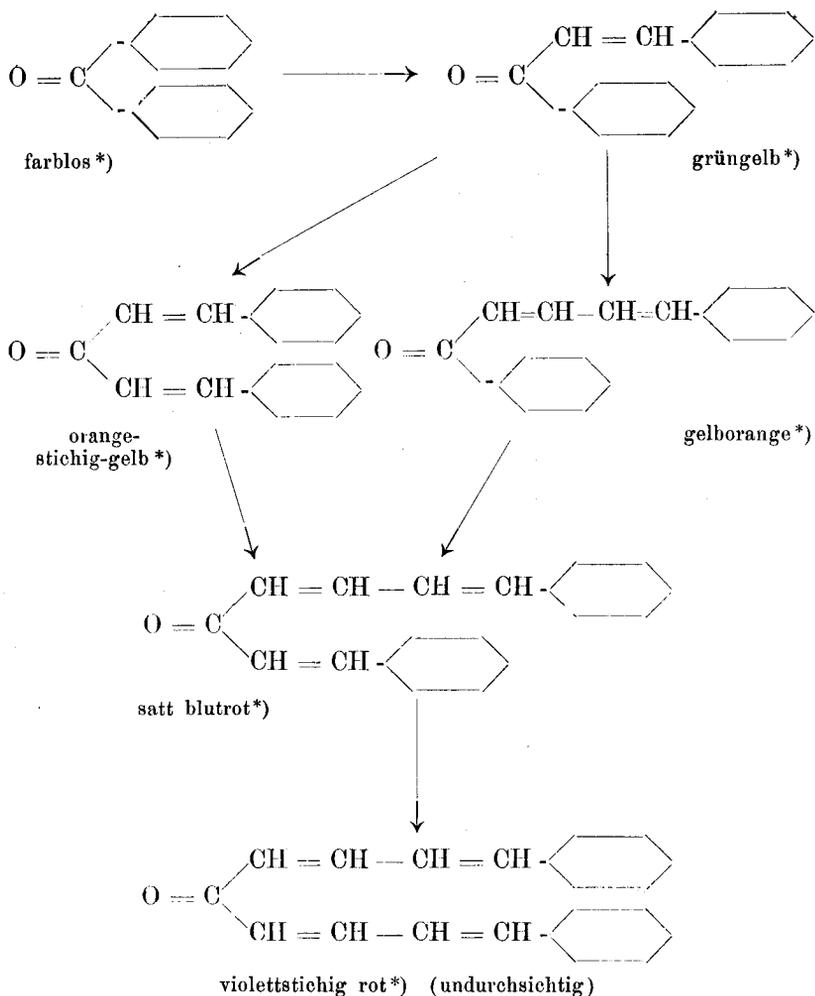
Zunächst schien es von Interesse zu sein, die Wirkung der Aethylenlücke auf die Farbe der Perchlorate (Farbe der Lösungen) zu studieren. Die folgende Tabelle enthält 6 Ketone, welche sich voneinander nur in Bezug auf die Zahl und Stellung der vorhandenen Aethylenlücken unterscheiden.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Aethylenlücken, welche zwischen Benzolkern und Carbonylgruppe eingeschoben sind, die Farbe systematisch vertiefen, so daß dem Dicinnamylidenaceton-perchlorat die tiefste Farbe zukommt. Besonders hervorgehoben zu werden verdient der Umstand, daß Cinnamylidenacetophenon mit Ueberchlorsäure eine tiefere Färbung gibt, wie das isomere Dibenzalaceton. Wir können also sagen:

„Treten in ein Keton-Perchlorat zwischen Benzolkern und Carbonylgruppe Aethylenlücken ein, so vertieft sich die Farbe. Hintereinandergeschaltete Aethylenlücken wirken stärker bathochrom als die gleiche Zahl verteilter Aethylenlücken.“

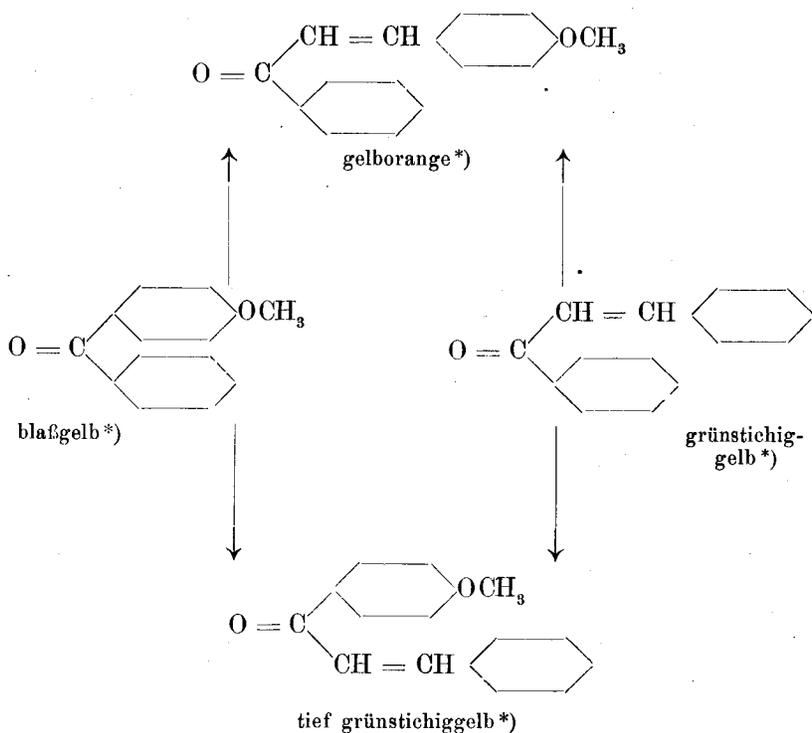
Dieselbe Gesetzmäßigkeit wurde von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern bei den Zinntetrachloridverbindungen der Ketone aufgefunden.¹⁾

¹⁾ Siehe Ph. Fischer, Diss. Zürich 1913, Seite 20.



Im Weiteren lag die Frage nach der Wirkung der Methoxylgruppen auf die Farbe der Perchlorate nahe. Um diesen Einfluß deutlich zeigen zu können, gebe ich eine Gegenüberstellung von vier Ketonen mit Angabe der Farbe ihrer mit Ueberchlorsäure versetzten Eisessiglösungen.

*) Die angegebenen Farben beziehen sich auf die mit Ueberchlorsäure versetzten Eisessiglösungen.

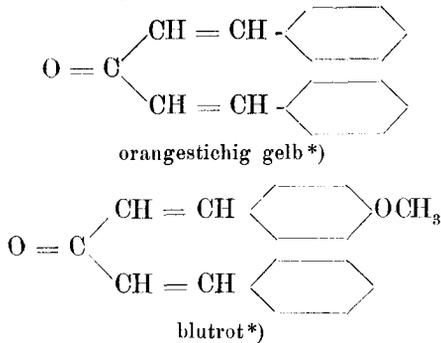


Wir konstatieren, daß die Einführung einer p-ständigen Methoxylgruppe in das Benzophenon keinen wesentlichen Einfluß auf die Lösungsfarbe des Perchlorates ausübt. Führen wir eine Aethylenlücke in das p-Methoxybenzophenon ein, so beobachten wir eine ganz verschiedenartige Wirkung, je nachdem ob sie zwischen den substituierten oder den nichtsubstituierten Benzolkern und die Carbonylgruppe eintritt. Im ersten Falle wirkt die Methoxylgruppe stark, im zweiten nur schwach bathochrom. Beim Vergleich der beiden p-Methoxychalkone mit dem Grundkörper zeigt sich, daß die Einführung der Methoxylgruppe in den Benzolkern, der direkt mit der Keto-Gruppe verbunden ist, gar keine Wirkung auf die Farbe des Perchlorates ausübt, während starke Farbvertiefung eintritt, sobald der methoxylierte Kern durch Vermittlung einer Aethylenlücke an die Carbonylgruppe gebunden ist. Zusammenfassend ergibt sich:

p-ständige Methoxylgruppen wirken nur dann bathochrom auf die Farbe der Keton-Perchlorate, wenn zwischen dem substituierten Benzolkern und die Ketogruppe Aethylenlücken eingeschoben sind.

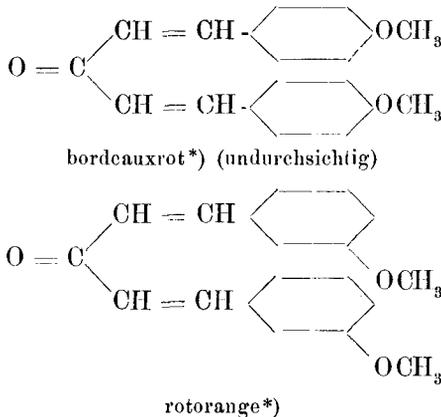
Bei den Zinntetrachloridverbindungen der Methoxychalkone wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten konstatiert.¹⁾

Der Farbunterschied zwischen den Perchloraten des Dibenzalacetons und. des *p*-Methoxydibenzalacetons



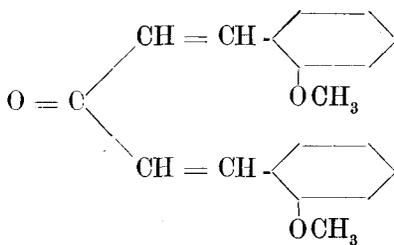
ist auf Grund der zuletzt erörterten Gesetzmäßigkeit ohne weiteres verständlich.

Bisher haben wir nur die Wirkung der *p*-ständigen Methoxylgruppe in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen. Wie verhalten sich in dieser Beziehung die *o*- und *m*-ständige Methoxylgruppe?

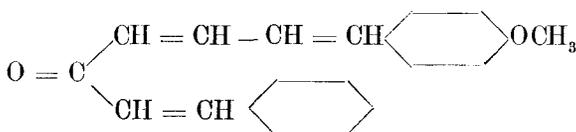


¹⁾ Siehe Ph. Fischer, Diss., Zürich, 1913, S. 29.

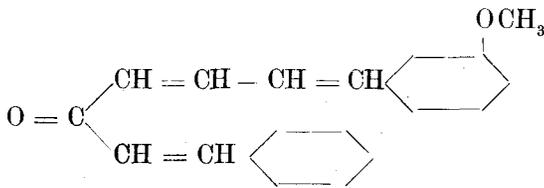
^{*)} Siehe Anmerkung Seite 50.



blutrot*)



rotstichig violett*)



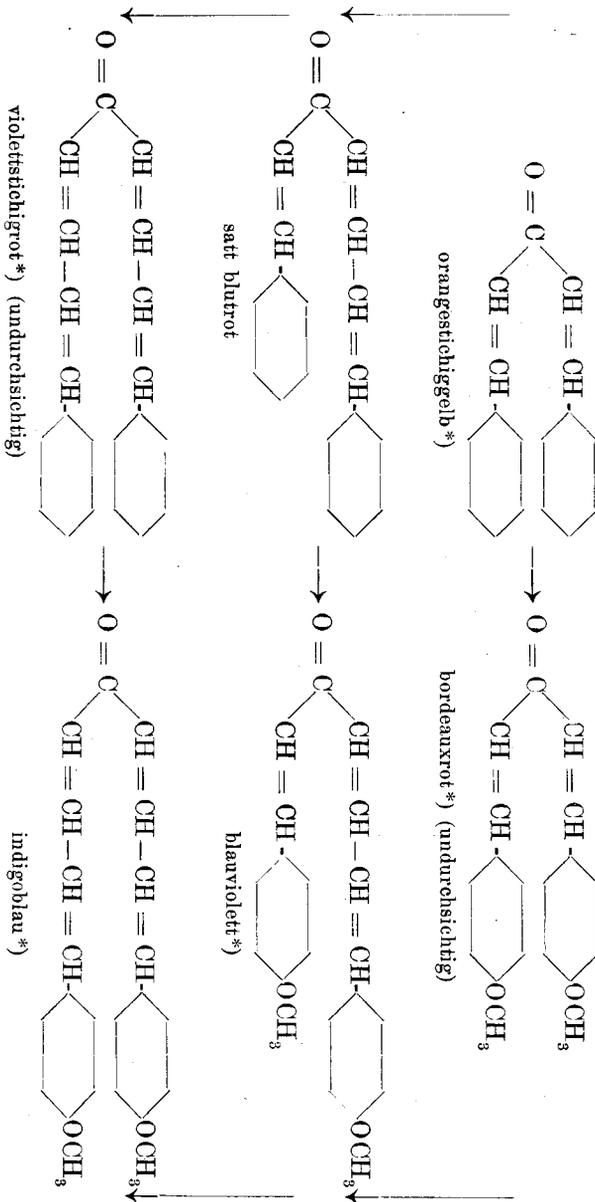
satt blutrot*)

Ein Vergleich der drei isomeren Dimethoxydibenzalacetoneperchlorate zeigt, daß die p-Verbindung die tiefste, die m-Verbindung die wenigst tiefe Lösungsfarbe besitzt. Den Uebergang zwischen beiden bildet die o-Verbindung; alle drei Körper aber geben ein tieferfarbiges Perchlorat als der Grundkörper, das Dibenzalacetoneperchlorat. Daß diese Gesetzmäßigkeit auch dann vorhanden ist, wenn zwischen die Ketogruppe und den Methoxyl-substituierten Kern zwei Aethylenlücken eingeschoben sind, zeigt der Farbunterschied zwischen m- und p-Cinnamylidenbenzalacetoneperchlorat. In einen Satz zusammengefaßt:

Befindet sich die Methoxylgruppe in einem durch Aethylenlücken von der Carbonylgruppe getrennten Benzolkern, so wirkt sie dann auf die Halochromieerscheinungen am stärksten bathochrom, wenn sie in p-Stellung, am schwächsten, wenn sie in m-Stellung steht.

Interessant ist noch eine Gegenüberstellung folgender Verbindungen:

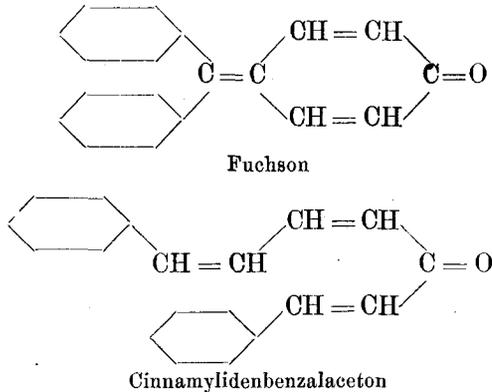
*) Siehe Anmerkung Seite 50.



1) Siehe Anmerkung Seite 50.

Man ersieht aus dieser Tabelle sehr schön den systematisch farbvertiefenden Einfluß der Aethylenlücken und der p-ständigen Methoxygruppen.

Die Untersuchung des Cinnamylidenbenzalacetons und seiner Methoxyderivate wurde speziell zu dem Zweck unternommen, Beziehungen zwischen den Halochromieerscheinungen dieser Körper und entsprechender Fuchsonderivate aufzufinden. Wie die folgenden beiden Formeln zeigen, ist eine gewisse konstitutionelle Analogie zwischen Cinnamylidenbenzalaceton und dem Fuchson zu konstatieren.

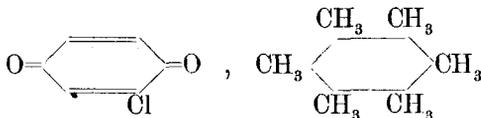


Es zeigte sich aber, daß die Halochromieerscheinungen bei dem „offenen“ Keton ungleich stärker sind als beim ringgeschlossenen Fuchson. Während Cinnamylidenbenzalaceton sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe löst, liefert Fuchson mit Schwefelsäure nur eine orangefarbige Lösung. Einen ähnlichen Unterschied zeigen die Ueberchlorsäurereaktionen der beiden Ketone; Cinnamylidenbenzalaceton gibt mit Eisessig + Ueberchlorsäure eine undurchsichtig blutrote, Fuchson dagegen nur eine orangegelbe Färbung.

Experimenteller Teil.

I. Kohlenwasserstoff-Chinhydrone.

1. Chinhydrone aus Monochlor-p-chinon und Hexamethylbenzol.



a) Darstellung von Monochlor-p-chinon.

Das Monochlorchinon stellt man am besten nach der Vorschrift von Levy und Schultz¹⁾ wie folgt dar:

In eine Lösung von 20 g p-Chinon in ca. 400 cem wasserfreiem Chloroform leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas ein, bis der zuerst gefällte violett-braune Niederschlag völlig in weißes Monochlorhydrochinon umgewandelt ist. Man erhält so nach dem Trocknen neben Paraffin und Natriumhydroxyd im Vakuum 22 g Rohprodukt vom Schmelzpunkt 96° C. Durch 2-maliges Umkristallisieren aus siedendem Chloroform läßt sich der Körper leicht reinigen und schmilzt dann bei 104—106° C.

Zu 10 g Monochlorhydrochinon, gelöst in wenig Wasser, werden allmählich 10 g Natriumbichromat, gelöst in 30 cem Wasser und 10 cem konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung zugesetzt. Der zuerst entstehende violett-braune Niederschlag wird dabei immer heller braun und zuletzt schmutzig gelb. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser wird derselbe aus verdünntem Alkohol (3 : 1) umkristallisiert; er bildet

¹⁾ Levy und Schulz, A. 210, 138—144, (1882).

dann ein gelbes, kristallinisches Pulver und schmilzt nach 2—3 maliger Kristallisation bei 57° C.

Analyse:

0,2683 g Substanz gaben 0,2719 g AgCl.

	Berechnet für C ₆ H ₃ ClO ₂ :	Gefunden:
Chlor:	24,89%	25,07%

b) Darstellung des Chinhydrons.

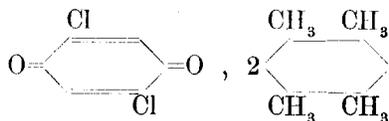
Eine Lösung von 0,14 g Monochlor-p-chinon (1 Mol) und 0,16 g Hexamethylbenzol (1 Mol) (Schmelzpunkt 158—161° C.) in wenig heißem Eisessig wurde langsam abgekühlt. Es schied sich ein Gemenge orangefarbiger Nadeln und gelber Prismen aus; daher wurde die Hexamethylbenzol-Menge so lange vermehrt, bis beim Molekularverhältnis (1 : 4) einheitliche große orangefarbene Nadeln auskristallisierten. Schmelzpunkt nach dem Trocknen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd 99 bis 103° C. Bei längerem Aufbewahren der Substanz tritt Zersetzung unter Aufhellung der Farbe ein.

Die Zusammensetzung des Additionsproduktes wurde durch eine Chlorbestimmung nach Carius im Einschmelzrohr ermittelt.

0,1671 g Substanz gaben 0,0802 g Chlorsilber.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	11,64%	11,87%

2. Chinhydron aus 2,5-Dichlor-p-chinon und Durol.



a) Darstellung von 2,5-Dichlor-p-chinon.¹⁾

50 g fein pulverisiertes Hydrochinon werden in 250 ccm rauchender Salzsäure suspendiert. Die Salzsäure wird durch

¹⁾ Ling, Soc. 61, 558 (1892).

Sättigen der gewöhnlichen Säure mit Chlorwasserstoffgas bei 0° bereitet. In die auf 80° C. erwärmte Suspension werden nun 37 g pulverisiertes Kaliumchlorat in kleinen Anteilen eingetragen. Nach 12 Stunden ist eine halbfeste Kristallmasse entstanden, welche abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Das so erhaltene 2,5-Dichlorhydrochinon ist rein genug, um direkt weiter verarbeitet zu werden.

Zur Darstellung des Chinons wird das Dichlorhydrochinon mit ca. 250 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) angerührt und mit 60 g Kaliumbichromat in kleinen Portionen, unter stetem Rühren versetzt. Nach 3—4 stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Das trockene, schmutziggelbe Produkt wird mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 158—161° C. Ausbeute: 54 g Rohprodukt und daraus 23 g reines 2,5-Dichlor-p-chinon.

b) Darstellung des Chinhydrons.

1 Mol (0,35 g) 2,5-Dichlor-p-chinon und 1 Mol (0,27 g) Durol (vom Schmelzpunkt 78° C.) wurden zusammen aus wenig heißem Eisessig kristallisiert. Es schieden sich orangegelbe große Tafeln, vermengt mit gelben Prismen von Dichlorchinon, aus. Erst auf Zusatz eines weiteren Moles (0,27 g) Durol gelang es, das Chinhydron einheitlich zu erhalten. Nach 2-stündigem Trocknen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum schmolzen die Kristalle bei 82—86° C. Das Chinhydron ist nicht lange haltbar.

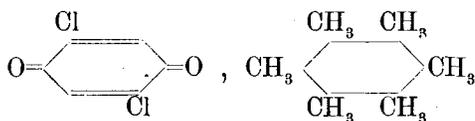
Eine Chlorbestimmung gab Aufschluß über die Zusammensetzung.

0,3381 g Substanz gaben 0,2226 g Chlorsilber.

	Berechnet für (1 : 2):	Gefunden:
Chlor:	15,93%	16,29%

Das Molekularverhältnis, nach dem sich die beiden Komponenten verbinden, ist danach 1 : 2.

3. Chinhydron aus 2,5-Dichlor-p-chinon und Hexamethylbenzol.



Folgendes Darstellungsverfahren hat sich nach verschiedenen Versuchen, bei denen das Mengenverhältnis der Komponenten mehrfach gewechselt wurde, als das zweckmäßigste herausgestellt.

0,35 g Dichlorchinon (2 Mole) und 0,49 g Hexamethylbenzol (3 Mole) werden in wenig heißem Eisessig gelöst, dann wird das Reaktionsgemisch der langsamen Kristallisation überlassen. Man erhält hellrote Nadeln, welche neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet werden. Schmelzpunkt: 132–136°. Der Körper ist einige Tage im Exsikkator haltbar.

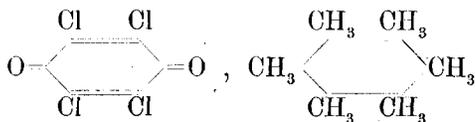
Es wurde versucht, die Additionsverbindung durch vorsichtige Sublimation in ihre beiden Bestandteile zu zerlegen. Der Versuch scheiterte aber an der fast gleichen Flüchtigkeit der Komponenten. Das Sublimat ist hellrot wie das Chinhydron.

Das Molekularverhältnis, nach dem sich 2,5-Dichlor-p-chinon und Hexamethylbenzol mit einander verbinden, wurde durch eine Chlorbestimmung im Einschmelzrohr gleich 1 : 1 gefunden.

0,1858 g Substanz gaben 0,1549 g Chlorsilber.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	20,91%	20,62%

4. Chinhydron aus Tetrachlor-p-chinon und Hexamethylbenzol.



Das zur Darstellung dieses Chinhydrons notwendige Tetrachlor-p-chinon stand mir in genügend reinem Zustande zur Verfügung.

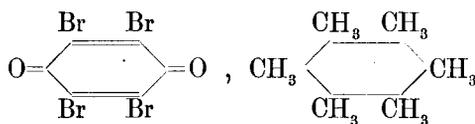
0,49 g Tetrachlor-p-chinon (1 Mol) und 0,32 g Hexamethylbenzol (1 Mol) wurden in heißem Eisessig gelöst. Aus der dunkelrotbraunen Flüssigkeit kristallisieren beim langsamen Erkalten feine lange Nadeln von violettbrauner Grundfarbe und rostfarbigem Oberflächenglanz aus. Nach dem Trocknen in der üblichen Weise schmolzen die Kristalle bei 198—202° C. Dieses Chinhydron ist ziemlich beständig.

Eine Chlorbestimmung ergab die Zusammensetzung der Additionsverbindung; das Molekularverhältnis ist 1 : 1.

0,1476 g Substanz gaben 0,2072 g Chlorsilber.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	34,76%	34,73%

5. Chinhydron aus Tetrabrom-p-chinon und Hexamethylbenzol.



Das käufliche Tetrabrom-p-chinon wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Es schmolz bei ca. 300° C.

Aus der dunkel rotbraunen Lösung von 0,50 g Tetrabrom-p-chinon (1 Mol) und 0,32 g Hexamethylbenzol (1 Mol) in heißem Eisessig kristallisieren beim langsamen Erkalten dunkel violettbraune feine Nadeln mit rostfarbigem Oberflächenglanz aus. Dieselben werden auf Ton neben Natronkalk und Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet und schmelzen dann bei 198—203° C. Sie unterscheiden sich von dem analogen Tetrachlor-p-chinonprodukt nur durch ihre etwas dunklere, aber sonst gleiche Farbe.

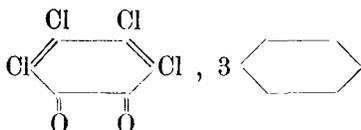
Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden von zwei verschiedenen Proben Brombestimmungen im Einschmelzrohr ausgeführt.

I.	0,1721 g Substanz	gaben	0,2222 g	Bromsilber.
II.	0,1469 g	„	„	0,1893 g „

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Brom:	54,57%	I. 54,95% II. 54,84%

Die Additionsverbindung enthält also pro Mol Tetrabrom-*p*-chinon ein Mol Hexamethylbenzol.

6. Chinhydrone aus Tetrachlor-*o*-chinon und Benzol.



a) Darstellung von Tetrachlor-*o*-chinon.¹⁾

40 g Brenzkatechin werden in 200 ccm Eisessig gelöst; dann wird in die Lösung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Das Chlorgas muß frei von Sauerstoffverbindungen und trocken sein, auch darf während der Operation die Temperatur nicht über 25° C. steigen. Nach 2 Stunden wird die Flüssigkeit rot und der Kolbeninhalt fast fest durch Auscheidung feiner, weißer Nadeln von Tetrachlorbrenzkatechin. Diese werden abgesaugt; in die Mutterlauge wird weiter Chlor eingeleitet, wodurch eine zweite Kristallisation erhalten wird. Auch eine dritte Kristallisation kann durch Wiederholung dieser Operation gewonnen werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Gereinigt wird das Produkt durch mehrmalige Kristallisation aus Eisessig und verdünntem Alkohol. Jackson und Mac Laurin geben den Schmelzpunkt des reinen Tetrachlorbrenzkatechins auf 194° an. Trotz häufiger Kristallisation aus den angegebenen Lösungsmitteln gelang es mir nicht, den Schmelzpunkt meines Präparates höher als 122° C. zu bringen.²⁾

Zur Oxydation werden 30 g Tetrachlorbrenzkatechin in 200 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, die Lösung wird mit Eis bis zur beginnenden Kristallisation gekühlt und in kleinen Anteilen mit einer Lösung von 11 g rauchender Salpetersäure in 60 ccm Eisessig versetzt. Nach kurzem, aber heftigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 500 ccm destilliertem

¹⁾ Jackson und Mac Laurin. Am. 39, 496, (1908).

²⁾ Beim Aufbewahren verwittert das Tetrachlorbrenzkatechin allmählich; es lag also wohl ein Solvat vor.

Wasser von 0° verdünnt und nochmals gerührt. Es scheiden sich nach kurzer Zeit tiefrote kristallinische Flocken ab, welche rasch abfiltriert und 5 mal mit je 20 ccm kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen bei 60° C. zeigen sie den Schmelzpunkt 126° C. (Lit. 133° C). Durch Kristallisation aus Eisessig konnte der Schmelzpunkt auf 129° C erhöht werden. Zur Kontrolle der Reinheit der Substanz wurden zwei Chlorbestimmungen ausgeführt.

I. 0,1513 g Substanz gaben 0,2414 g Chlorsilber.

II. 0,3506 g " " " 0,5602 g " "

Berechnet für $C_6O_2Cl_4$: Gefunden:

Chlor: 57,70% I. 57,32%; II. 57,40%

Mein Präparat war also das gesuchte Tetrachlor-o-Chinon.

b) Darstellung des Chinhydrons.

Ca. 1 g Tetrachlor-o-chinon werden in wenig kaltem Benzol gelöst (Tetrachlor-o-chinon ist im Benzol ungemein leicht löslich); dann wird die Lösung im schwachen Vakuum neben Paraffin zur Kristallisation aufgestellt. Nach kurzer Zeit scheiden sich tiefrote Kristalle von der Farbe des Tetrachlor-o-chinons ab, welche nur auf gekühlten Tonplatten in einer Benzolatmosphäre kurze Zeit haltbar sind. Schmelzpunkt 37 bis 42° C. An der Luft verwittern sie in wenigen Minuten. Diese Eigenschaft wurde zur Analyse benützt. Die Substanz wurde im Momente, in dem sie zu verwittern begann, sehr rasch in ein gut schließendes Wäagegläschen eingewogen und im Vakuum neben Paraffin bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

I. 0,3363 g frisch dargestellte Substanz verloren 0,1605 g Benzol

II. 0,3437 g " " " " 0,1677 g "

Berechnet für (1 : 3): Gefunden:

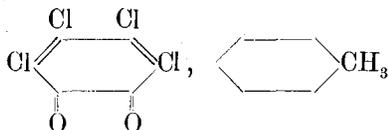
Benzol: 48,75% I. 48,91%; II. 48,09%

Die verwitterte Substanz schmolz, wie das Ausgangsmaterial, bei 129° C.

Somit verbindet sich ein Mol Tetrachlor-o-chinon mit 3 Molen Benzol. Die Verbindung ist, wie nachträglich gefunden wurde, schon in der Literatur beschrieben.¹⁾

¹⁾ Cousin, C. r. 129, 967 (1899).

7. Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon und Toluol.



Dieses Chinhydron hat Jackson¹⁾ schon in den Händen gehabt. Tetrachlor-o-chinon wird in der Kälte in reinem Toluol gelöst und das Reaktionsgemisch in einen schwach evakuierten Exsikkator neben Paraffin zur Kristallisation gestellt, bis tiefrote flache Nadeln auskristallisieren. Diese sind in einer Toluol-atmosphäre längere Zeit haltbar, an der Luft verwittern sie jedoch in 5—10 Minuten. Die frisch hergestellte Verbindung schmilzt bei 45—50° und unterscheidet sich in ihrer Farbe nicht von reinem Tetrachlor-chinon.

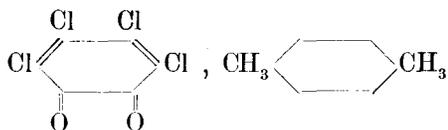
Die Analyse wurde wie beim analogen Benzol-Körper ausgeführt, nur wurde die Substanz in diesem Falle, nach Verflüchtigung der Hauptmenge des Toluols, noch bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank auf 45° erwärmt.

0,2325 g Substanz verloren 0,0639 g Toluol.

Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Toluol: 27,19 %	27,48 %

Die Additionsverbindung setzt sich somit aus 1 Mol Tetrachlor-o-chinon und 1 Mol Toluol zusammen.

8. Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon und p-Xylol.



Auch in p-Xylol ist Tetrachlor-o-chinon sehr leicht löslich. Zur Darstellung der Additionsverbindung wird daher ca. 1 g Tetrachlor-o-Chinon mit einigen Tropfen reinem p-Xylol übergossen, wobei es sich sofort löst; die Lösung wird im Vakuum neben Paraffin zur Kristallisation aufgestellt. Bald scheiden sich tiefrote Prismen aus, welche ca. 3 Stunden lang auf Ton

¹⁾ Jackson, Am. 38, 168 (1907).

in einer Xylolatmosphäre getrocknet werden. Die Farbe dieses Chinhydrons weist keinen mit freiem Auge wahrnehmbaren Unterschied gegenüber reinem Tetrachlor-o-chinon auf. Schmelzpunkt 83° C. unscharf. An der Luft ist auch diese Molekülverbindung nur einige Minuten haltbar.

Die Analyse wurde durch Erhitzen der Substanz auf 45° bis zur Gewichtskonstanz (ca. 12 Std.) und Bestimmung des Gewichtsverlustes ausgeführt.

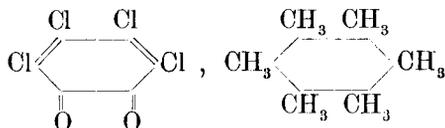
0,2822 g Substanz verloren 0,0862 g Xylol.

Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Xylol: 30,15 %	30,55 %

Das vollständig verwitterte Tetrachlor-o-chinon schmolz bei 126—129° C.

Tetrachlor-o-chinon und p-Xylol verbinden sich demnach im Molekularverhältnis 1 : 1.

9. Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon und Hexamethylbenzol.



Beim Zusammengießen der kalt gesättigten Lösungen von 0,25 g Tetrachlor-o-chinon und 0,16 g Hexamethylbenzol in Eisessig (molekulares Verhältnis 1 : 1) färbt sich die Flüssigkeit braunschwarz; dann kristallisieren allmählich grünschwarze feine Nadeln aus. Nach dem Trocknen auf Ton, neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum, schmelzen die Kristalle bei 140—143° C. Die Additionsverbindung ist nur kurze Zeit beständig; sie geht allmählich in ein weißes Pulver über.

Die auffallend tiefe Farbe dieses Chinhydrons legte die Vermutung nahe, daß ein Teil des Tetrachlor-o-chinons zu Tetrachlorbrenzkatechin reduziert worden sei, unter gleichzeitiger Oxydation eines oder mehrerer Methylgruppen des Hexamethylbenzols, und daß das vorliegende Chinhydron eine Additionsverbindung von Tetrachlor-o-Chinon und Tetrachlorbrenzkatechin

sei. Um nun zu beweisen, daß man es hier nicht mit einem Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon und Tetrachlorbrenzkatechin zu tun hatte, wurde versucht, Tetrachlor-o-Chinon und Tetrachlorbrenzkatechin direkt zu einem Chinhydron zu vereinigen. Die Eisessiglösung dieser beiden Komponenten hat aber genau dieselbe Farbe wie die von Tetrachlor-o-Chinon allein und setzt keine Kristalle ab.

Daß in unserem Chinhydron wirklich Hexamethylbenzol vorhanden ist, geht aus folgendem Versuch hervor: Die Substanz wurde in verdünntem wässerigem Alkali aufgeschlämmt und dann unter Zusatz von Zinkstaub schwach erwärmt. Sobald die Reduktion beendet war, wurde der Niederschlag abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers verblieb in guter Ausbeute eine weiße kristallinische Masse von Hexamethylbenzol, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 162—165° C. gab (Schmelzpunkt des Rohproduktes 162° C). Das so regenerierte Hexamethylbenzol gab mit p-Chloranil und Eisessig die charakteristische braunrote Färbung. (Der Schmelzpunkt des Hexamethylbenzols ist in der Literatur mit 164° C. angegeben).

Zur Ermittlung des Molekularverhältnisses der beiden Komponenten wurden zwei verschiedene Substanzproben analysiert.

I. 0,1631 g Substanz gaben 0,2308 g Chlorsilber

II. 0,2203 g „ „ 0,3090 g „

Berechnet für (1 : 1):

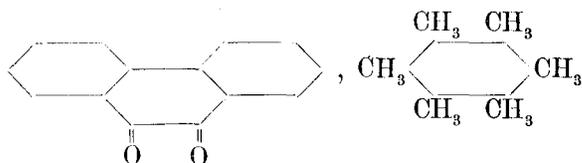
Gefunden:

Chlor 34,78%

I 35,01%

II 34,70%

10. Chinhydron aus Phenanthrenchinon und Hexamethylbenzol.



Molekulare Mengen (0,42 g) Phenanthrenchinon und (0,32 g) Hexamethylbenzol werden zusammen aus heißem Eisessig kri-

stallisiert. Aus der orangeroten Lösung scheiden sich bald gut ausgebildete Kristallnadeln aus, welche auf Ton neben Natronkalk und Phosphorperoxyd im Vakuum getrocknet werden.

Der Körper bildet orangefarbige Nadeln, welche nur unmerklich tieferfarbig als die Kristalle des reinen Phenanthrenchinons sind. Er schmilzt bei 160—163° C.; an der Luft hält er sich lange Zeit unverändert.

Die Analyse des Produktes wurde durch Erwärmen im Trockenschrank auf ca. 100—110° und Bestimmung des Gewichtsverlustes ausgeführt. Im Verlauf von ca. 12 Stunden verflüchtigt sich das Hexamethylbenzol vollständig, während Phenanthrenchinon unter den angeführten Bedingungen, (wie ein Parallelversuch gezeigt hat), fast nicht flüchtig ist.

0,3566 g Substanz verloren 0,1527 g Hexamethylbenzol.

Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Hexamethylbenzol 43,80%	42,82%

Das molekulare Verhältnis der Komponenten des Chinhydrons ist mithin 1 : 1. Schmelzpunkt des Rückstandes nach der Analyse 204° C. (Lit. 205 und 202° C).

Von den negativen Versuchen zur Darstellung von Chinhydronen seien die folgenden angeführt:

Anthrachinon und Anthrazen. Wenn man Anthrachinon und Anthrazen im Molekularverhältnis 1 : 1 in heißem Eisessig löst, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung beide Komponenten nebeneinander aus. Auch auf Zusatz eines Ueberschusses vom leichter löslichen Anthrazen tritt keine Vereinigung ein. Die Farbe der heißen Lösung ist gelb, beim Abkühlen wird sie kaum merklich heller.

Phenanthrenchinon und Anisol. Aus einer heiß gesättigten Lösung von Phenanthrenchinon in Anisol scheiden sich beim Abkühlen orangefarbige Kristalle aus, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht verwittern. Die heiße Lösung ist

orange gelb, die Farbe der Kristalle ist identisch mit der des reinen Phenanthrenchinons.

Phenanthrenchinon und Durol. Molekulare Mengen Phenanthrenchinon und Durol wurden in heißem Eisessig gelöst. Aus der Lösung schieden sich Kristalle von reinem Phenanthrenchinon aus. Nach Zusatz eines weiteren Moles Durol setzte sich ein Gemenge der Komponenten ab. Die Lösung war in der Hitze rot und wurde beim Erkalten orange.

Phenanthrenchinon und Stilben. Kristallisiert man 1 Mol Phenanthrenchinon und 1 Mol Stilben zusammen aus heißem Eisessig, so scheiden sich beim Abkühlen der Lösung stets beide Komponenten nebeneinander aus. Auch durch Veränderung des Molekularverhältnisses und durch längeres Stehenlassen der Kristalle in Berührung mit der Mutterlauge konnte keine einheitliche Kristallisation erzielt werden.

11. Farbenvergleiche.

a) Lösungsfarben von *p*-Benzochinon, Monochlor-, Dichlor- und Tetrachlor-*p*-chinon.

	0,01 g <i>p</i> -Benzochinon	0,01 g Monochlor- <i>p</i> -chinon	0,01 g Dichlor- <i>p</i> -chinon	0,01 g Tetrachlor- <i>p</i> -chinon
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm Benzol	grünstichig-gelb	grünstichig-gelb	grünstichig-gelb	grünstichig-gelb
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm <i>p</i> -Xylol	grünstichig-gelb wie bei Benzol	grünstichig-gelb wie bei Benzol	grünstichig-gelb wie bei Benzol	orangestichig-gelb
$\frac{1}{4}$ ccm Durol	reingelb	orangestichig-gelb	orange	blutrot
$\frac{1}{4}$ ccm Hexamethylbenzol	orange gelb	orangerot	undurchsichtig blutrot	violettrot
$\frac{1}{4}$ ccm Stilben	orange	orangerot	blutrot	violettrot
$\frac{1}{4}$ ccm Anisol	grünstichig-gelb	reingelb	orange gelb	orangerot
$\frac{1}{4}$ ccm <i>p,p'</i> -Dimethoxy-stilben	gelbrot	undurchsichtig violettstichig-rot	reinviolett	blau

b) Lösungsfarben von *p*-Benzochinon und Durochinon.

	0,05 g <i>p</i> -Benzochinon	0,05 g Durochinon
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm Benzol	grünstichig gelb	grünstichig gelb
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm <i>p</i> -Xylol	grünstichig gelb	grünstichig gelb
$\frac{1}{4}$ ccm Durol	rein gelb	rein gelb
$\frac{1}{4}$ ccm Hexamethylbenzol	orangestichig gelb	rein gelb
$\frac{1}{4}$ ccm Phenol	orange	dunkel gelb
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm Anilin	blutrot	hell orange
$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm Dimethylanilin	violettrot	orangerot

c) Vergleich von Durol mit Hexahydrodurol im Verhalten gegen Chinone.

Darstellung von Hexahydrodurol: Die Hydrierung von Durol gestaltet sich nach der Methode von Willstätter und Hatt¹⁾ zu einer leicht und quantitativ ausführbaren Reaktion, wenn man alle in Betracht kommenden Reagentien vorher auf das Genaueste reinigt. Besondere Sorgfalt ist auf die Herstellung des Platinmohres zu verwenden. Die Darstellung erfolgt nach der von Willstätter modifizierten Löw'schen Methode. Man löst 2 g Platinchlorwasserstoffsäure in 2 ccm destilliertem Wasser, säuert mit 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure an, versetzt die Lösung mit 7 ccm 40-45 prozentigem Formaldehyd und läßt 4 g Natronlauge (1 : 1) unter guter Kühlung eintropfen; das Platin wird dann als feines Mohr gefällt. Es setzt sich gut ab, wenn man nach der Fällung die alkalische Flüssigkeit 12—20 Minuten auf ca. 50° C. erwärmt.

¹⁾ R. Willstätter und Hatt, B. 45, 1473 (1912).

²⁾ O. Löw, B. 23, 289 (1899).

Nun spült man das Ganze in einen hohen Cylinder und wäscht durch häufiges Dekantieren mit destilliertem Wasser so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist und das Platin colloidal in Lösung zu gehen beginnt. Dann saugt man den Schlamm rasch an der Pumpe ab und bringt ihn sofort über Schwefelsäure in einen Vakuumexsikkator. Sollte nach dem Trocknen das Platin zu Klumpen zusammengeballt sein, so zerdrückt man diese mit einem Platinspatel und trocknet noch kurze Zeit. Die Reduktion wird im Schüttelkolben vorgenommen (das ist ein Rundkolben, dessen Hals ausgezogen und rechtwinklig umgebogen ist); dieser wird durch ein T-Rohr, welches das Evakuieren zu Beginn der Reaktion ermöglicht, mit einem Gasometer¹⁾ verbunden. Den Gasometer setzt man zweckmäßig aus einem Meßzylinder mit engem Hals und einer tubulierten Flasche zusammen. Als Abschlußflüssigkeit verwendet man eine Natriumhydrosulfidlösung, welche zur Vermeidung der Abgabe von Schwefelwasserstoff stark alkalisch gemacht wird. Der Wasserstoff muß durch Waschen mit Bleiacetatlösung völlig von beigemengtem Schwefelwasserstoff befreit werden. Ueberdruck während der Operation ist nicht erforderlich. Der Kolben wird mit Draht umflochten, und zwar so, daß sich in der Mitte des Bodens ein Hacken befindet, welcher mit einer Exzentervorrichtung verbunden ist.

2 g Durol vom Schmelzpunkt 79—80° C. werden in 12 g reinstem Eisessig suspendiert und mit 1 g Platinmohr versetzt. Die Perhydrierung verläuft in ca. 8 Stunden quantitativ unter Aufnahme von 1150 ccm Wasserstoff bei 20° C. und 721 mm Barometerstand (statt 1130 ccm). Zur Isolierung wird zunächst das Platin abfiltriert und mit etwas Eisessig nachgewaschen; die Lösung wird mit 200—300 ccm Wasser verdünnt, wodurch das Hexahydrodurol ausgefällt wird. Man nimmt mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit geschmolzenem Calciumchlorid und verdampft den Aether. Es hinterbleibt ein farbloses Oel, dessen Geruch an Menthol erinnert. Das Produkt wurde nicht weiter gereinigt, sondern sofort zu den folgenden Versuchen verwendet.

¹⁾ E. Waser, Diss. Zürich 1911. „Ueber die Derivate des Cyclooctans“.

Farbenvergleiche.

	Durol	Hexahydro - Durol
Tetrachlor-p-Chinon	blut-rot	grünstichig-gelb Farbe gleicht der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel.
Tetrabrom-p-Chinon	undurchsichtig blutrot	gelb (wenig löslich) Farbe gleicht der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel.
2,5-Dichlor-p-Chinon	orange	grünstichig-gelb Farbe gleicht der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel.
Tetrachlor-p-Chinon in Benzollösung	orange-rot	grünstichig-gelb Farbe gleicht der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel.
Tetrabrom-p-Chinon in Benzollösung	orange-rot	grünstichig-gelb Farbe gleicht der des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel.

d. Vergleich von Benzol und Limonen im Verhalten gegen Chinone.

	Benzol	Limonen
p-Chinon	tiefgelb	tiefgelb (identisch)
2,5-Dichlorchinon	grünstichiggelb	tiefgelb
Tetrachlor-p-Chinon	grünstichiggelb	orangefarbig (beim Abkühlen kristallisiert Chloranil aus und die orange Farbe ändert sich in tiefgelb.)

Diese Reaktionen wurden mit 0,05 g Substanz und je 1 cem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurde stets schwach bis zur Auflösung erwärmt.

12. Molekulargewichtsbestimmungen.

Zum Nachweise von Additionsverbindungen in den tief-farbigen Lösungen von Chinonen und höheren Kohlenwasserstoffen in indifferenten Lösungsmitteln wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Diese Messungen wurden nach der Gefrierpunktmethode in folgender Weise vorgenommen. Zuerst wurde die Gefrierpunktsdepression bestimmt, die der Kohlenwasserstoff, in unserem Fall Durol, in Benzol hervorruft, so dann wurde das Chinon (2,5-Dichlorchinon) in ungefähr molekularem Verhältnis zugefügt und abermals die Erniedrigung gemessen.

I. 0,3988 g Durol, gelöst in 18,900 g Benzol gaben 0,805° C. Gefrierpunktserniedrigung.

Zusatz von 0,3345 g p-Dichlorchinon ergab 0,471° C. Gefrierpunktserniedrigung.

	Berechnet:	Gefunden:
Molekulargewicht von Durol	134,1	131,1
Molekulargewicht von Dichlorchinon	176,9	191,8

II. 0,2629 g Durol, gelöst in 18,878 g Benzol gaben 0,550° C. Gefrierpunktserniedrigung.

Zusatz von 0,3534 g Dichlorchinon ergab 0,532° C. Gefrierpunktserniedrigung.

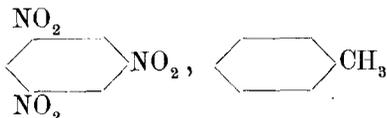
	Berechnet:	Gefunden:
Molekulargewicht von Durol	134,1	128,1
Molekulargewicht von Dichlorchinon	176,9	176,4

Aus diesen Messungen läßt sich der Schluß ziehen, daß eine Molekülverbindung zwischen Durol und Dichlorchinon in der Benzollösung nur in einem sehr geringen Betrage vorhanden ist, daß ihr Einfluß auf die Depressionserscheinungen verschwindend klein ist.

II. Molekülverbindungen des 1, 3, 5-Trinitrobenzols.

Das zur Darstellung der folgenden Molekülverbindungen verwandte s-Trinitrobenzol wurde aus dem käuflichen Handelsprodukt durch 2—3-maliges Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen. Es schmolz bei 120—121° C. und kristallisierte in fast rein-weißen, speerförmigen, flachen Nadeln.

1. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Toluol.



Man löst Trinitrobenzol in wenig reinem siedendem Toluol und läßt die hell-grünstichgelbe Lösung langsam erkalten. Es kristallisieren fast farblose (schwach gelbstichige)-lange Nadeln aus, welche auf Ton, neben Toluol, im Exsikkator getrocknet werden. Der Körper verwittert an der Luft ungemein rasch; er ist nur in einer Toluolatmosphäre haltbar.

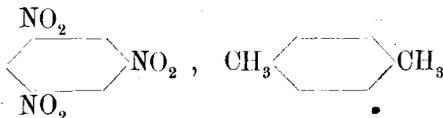
Zur Analyse wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz ins Vakuum über Paraffin gestellt.

- a) Substanzprobe „24 Stunden“ lang neben Paraffin getrocknet. 0,6408 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0,2083 g.
- b) Substanzprobe „über Nacht“ neben Paraffin getrocknet. 0,4786 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0,1437 g.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:	
Toluol:	30,16 %	I. 32,50 %	II. 30,03 %

Die Verbindung enthält also auf je ein Molekül s-Trinitrobenzol ein Molekül Toluol.

2. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit p-Xylol.



s-Trinitrobenzol wird in der Siedehitze in wenig p-Xylol gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen. Es kristallisieren hellgrünstichiggelbe, lange Nadeln aus, welche abgesaugt und auf Ton in einer Xylolatmosphäre getrocknet werden. Auch diese Additionsverbindung verwittert rasch an der Luft, wenn auch etwas langsamer als der analoge Körper mit Toluol.

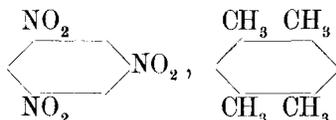
Zur Analyse wurde die Substanz in einem flachen Wäagegläschen bis zur Gewichtskonstanz (d. i. ca. 8 Stunden lang) auf 45° erhitzt.

I. 0,8645 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,3010 g
 II. 0,8681 g " " " " " " " 0,2881 g

Berechnet für (1 : 1): Gefunden:
 Xylol: 33,23 % I. 34,82 % II. 33,19 %

Es verbindet sich somit ein Molekül s-Trinitrobenzol mit einem Molekül p-Xylol.

3. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Durol.



0,21 g s-Trinitrobenzol (1 Mol.) und 0,13 g Durol (1 Mol.) werden in wenig heißem Eisessig gelöst; dann wird die Lösung langsam abgekühlt. Aus der gelben Flüssigkeit kristallisieren gut ausgebildete grünstichgelbe Blättchen aus, welche neben Natronkalk und Phosphorpenoxyd im Vakuum getrocknet werden. Schmelzpunkt 92—98°.

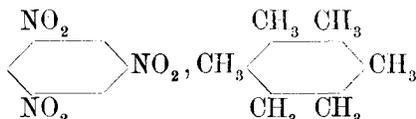
Die Zusammensetzung der Doppelverbindung wurde durch eine Stickstoffbestimmung ermittelt.

0,2871 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 20,2° C. und 729,3 mm Barometerstand 31,3 cem Stickstoff.

Berechnet für (1 : 1): Gefunden:
 Stickstoff: 12,10 % 12,18 %

Das Molekularverhältnis der Komponenten ist also auch in diesem Fall 1 : 1.

4. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Hexamethylbenzol.



Zur Darstellung dieser Molekülverbindung werden 0,21 g s-Trinitrobenzol (1 Mol.) und 0,16 g Hexamethylbenzol (1 Mol.)

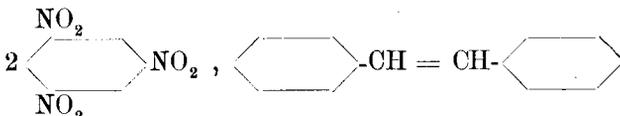
in wenig heißem Eisessig gelöst. Beim langsamen Erkalten kristallisieren aus der reingelben Lösung große gelbe Nadeln aus, welche häufig zu gekreuzten Büscheln vereinigt sind. Man saugt die Kristalle scharf ab und bringt sie zum Trocknen auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd ins Vakuum. Sie schmelzen bei 174—175° C.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2065 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 21,5° C. und 720,5 mm Barometerstand 21,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Stickstoff: 11,20 %	11,28 %

5. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Stilben.



Zur Darstellung der Additionsverbindung wurden zuerst die beiden Komponenten im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten kristallisierte jedoch ein Gemenge von feinen gelben Nadeln und weißen Blättchen aus. Die Anwendung des Molekularverhältnisses 1 Mol Trinitrobenzol zu 1½ Molen Stilben führte ebenfalls nicht zum Ziel. Als nun die Komponenten im umgekehrten Molekularverhältnis 1½ : 1 miteinander zur Reaktion gebracht wurden, entstand reines Additionsprodukt.

0,80 g s-Trinitrobenzol (3 Mol.) und 0,45 g Stilben (2 Mol.) werden in siedendem Eisessig gelöst. Aus der reingelben Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten 1—2 cm lange goldgelbe Nadeln ab. Durchkreuzungszwillinge sind häufig. Nachdem ca. ⅓ der angewandten Substanz auskristallisiert ist, saugt man rasch ab und bringt die Kristalle auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd ins Vakuum. Schmelzpunkt: 107—110° unsharp.

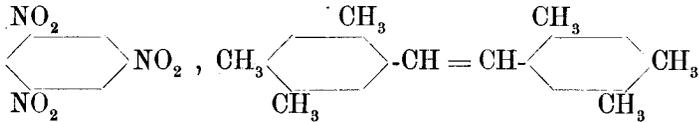
Eine Stickstoffbestimmung gab Aufschluß über die Zusammensetzung. 0,1149 g Substanz ergaben bei einer Tempe-

ratur von 18,5° C und 709,1 mm Barometerstand 14,55 ccm Stickstoff.

	Berechnet für (2 : 1):	Gefunden:
Stickstoff:	13,84%	13,83%

Daraus folgt, daß in der Additionsverbindung 2 Moleküle s-Trinitrobenzol mit 1 Molekul Stilben verbunden sind.

6. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Hexamethylstilben.



Das zur Darstellung der folgenden Verbindung verwandte Hexamethylstilben wurde im Wesentlichen nach der Vorschrift von Elbs¹⁾ hergestellt. In einigen Punkten mußte die Vorschrift abgeändert werden; trotzdem gelang es mir nicht, die angegebenen Ausbeuten, auch nur annähernd, zu erreichen.

Darstellung von Dipseudocumyltrichloräthan.

100 g Pseudocumol und 68 g Chloralhydrat werden fein zusammen gerieben und in einem Porzellanbecher partienweise unter Rühren mit 300 g konz. Schwefelsäure (d = 1,84), der man 10 ccm 30-prozentiges Oleum zugesetzt hat, versetzt. Die Temperatur muß während dieser Operation stets unter 50° C. gehalten werden. Es entsteht ein kristallinisches, mit Harz vermengtes violettes Kondensationsprodukt, welches von der Schwefelsäure durch Abgießen befreit, zuerst mit Eiswasser, dann mit Wasser von Zimmertemperatur und zuletzt mit warmem Wasser gewaschen wird. Das violette Rohprodukt wird nach dem Abpressen und Trocknen aus Alkohol (sehr schwer löslich) umkristallisiert. Nach 2—3-maligem Umkristallisieren erhält man das Dipseudocumyltrichloräthan in Form rein weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 135° C. Weiter wurde das Produkt nicht gereinigt. Ausbeute 90 g.

Darstellung von Hexamethylstilben.

Zur Reduktion werden 25 g Dipseudocumyltrichloräthan möglichst fein pulverisiert und in einem geräumigen Rundkolben mit 500 ccm Alkohol übergossen. Die Alkoholmenge ist zur Lösung nicht ausreichend. Zu dem auf dem Wasserbade

¹⁾ Elbs, J. pr. Ch., [2] 47, 51 (1893).

am Rückflußkühler siedenden Reaktionsgemisch werden allmählich 30 g Zinkstaub und je 5—10 ccm konzentriertes alkoholisches Ammoniak gegeben. Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von Kupferammoniaksulfat beschleunigt die Reaktion. Nach ca. 20-stündigem Kochen wird der Alkohol größtenteils abdestilliert, der Niederschlag auf ein Filter gespült und mehrmals mit je 30 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten Benzolauszüge werden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleiben mit Harz vermengte kristallinische Krusten zurück, welche mit Petroläther ausgekocht werden. Der nunmehr verbleibende Rückstand ist Hexamethylstilben und Unorganisches; er wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei man Hexamethylstilben in Form von feinen weißen Nadeln erhält. — Schmelzpunkt: 159—161° C. Ausbeute: 2—3 g.

Darstellung der Additionsverbindung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Hexamethylstilbens in Eisessig stand zu erwarten, daß zur Darstellung der Additionsverbindung ein Ueberschuß des leichter löslichen s-Trinitrobenzols nötig sein werde. Ich begann den Versuch daher mit einem Molekularverhältnis von 1 Mol Hexamethylstilben zu 2 Molen s-Trinitrobenzol. Es schieden sich weiße Kristalle aus. Daher wurden noch 2 Mole Trinitrobenzol zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Jetzt entstand ein Gemenge von roten und weißen Kristallen. Reines Additionsprodukt schied sich aus der Eisessiglösung erst ab, als das Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 8 betrug.

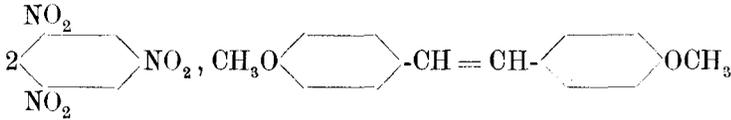
0,13 g Hexamethylstilben (1 Mol.) und 0,85 g s-Trinitrobenzol (8 Mol.) werden in wenig heißem Eisessig gelöst; dann läßt man die Lösung langsam erkalten. Aus der roten Flüssigkeit scheiden sich zinnoberrote Prismen ab, welche auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet werden. Schmelzpunkt: 145—147° unter dunkelroter Färbung.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2041 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° C. und 726,4 mm Barometerstand 16,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für (1 : 1):		Gefunden:
Stickstoff:	8,80 %	8,98 %

7. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit p, p'-Dimethoxystilben.



Darstellung von p, p'-Dimethoxystilben.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des p, p'-Dimethoxystilbens, das Dianisyltrichloraethan, verdanke ich der Liebenswürdigkeit Herrn Franz Wittka's, dem ich auch an dieser Stelle hiefür bestens danken möchte.

Die Reduktion des Dianisyltrichloraethans wurde nach der Vorschrift von Elbs¹⁾ ausgeführt, doch blieben auch in diesem Falle meine Ausbeuten weit hinter den von Elbs angegebenen zurück. Ich erhielt 0,7 g p, p'-Dimethoxystilben aus 12 g Dianisyltrichloraethan. Nach dem Umkristallisieren aus Benzolschmelze mein Präparat bei 212° C.

Darstellung der Additionsverbindung.

Nach den Löslichkeitsverhältnissen der Komponenten zu schließen, war anzunehmen, daß auch hier zur Darstellung der Additionsverbindung ein Ueberschuß des Nitrokörpers nötig sein würde. In der Tat wurde reines Additionsprodukt erst dann erhalten, als auf 1 Mol Dimethoxystilben 8 Mole s-Trinitrobenzol in Eisessiglösung zur Reaktion kamen.

0,85 g Trinitrobenzol (8 Mol.) und 0,12 g p, p'-Dimethoxystilben (1 Mol.) werden in siedendem Eisessig gelöst; dann läßt man die tiefrote Lösung langsam erkalten. Zuerst scheiden sich weiße Blättchen von Dimethoxystilben aus, nach 24-stündigem Stehen sind die weißen Blättchen verschwunden und in rote Kristalle umgewandelt; nach 4 Tagen werden die abgetrennten roten Nadeln abfiltriert. Nach dem Trocknen, neben Natronkalk und Phosphorperoxyd im Vakuum, schmelzen die Kristalle bei 145—155° C. unter Zersetzung.

Um die Zusammensetzung festzustellen, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

¹⁾ Elbs, J. pr. Ch. [2] 47, 51 (1893).

0,2288 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° C. und 729,2 mm Barometerstand 25,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für (2 : 1):	Gefunden:
Stickstoff: 12,60 %	12,63 %

Jedes Molekül p,p'-Dimethoxystilben verbindet sich sonach mit 2 Molekülen s-Trinitrobenzol.

8. Farbenvergleiche.

a) Verbindungen des Trinitrobenzols.

Addend	Farbe
ohne Addend	fast farblos
Benzol	fast farblos
Toluol	fast farblos
p-Xylol	gelbstichig
Durol	grünstichiggelb
Hexamethylbenzol	reingelb
Stilben	reingelb
Dimethoxystilben	blutrot
Hexamethylstilben	zinnoberrot

}	Kein Unterschied mit freiem Auge wahrnehmbar
}	Kein Unterschied mit freiem Auge wahrnehmbar

b) Lösungsfarben von Trinitrobenzol und Trinitroanisol.

Angewandt jedesmal 0,05 g Substanz und 1/2 ccm Lösungsmittel.

1, 3, 5-Trinitrobenzol		Trinitroanisol	
Lösungsmittel	Farbe	Lösungsmittel	Farbe
Benzol	farblos	Benzol	hellgrünstichiggelb
p-Xylol	hellgrünstichiggelb	p-Xylol	etwas tiefer hellgrünstichiggelb
Durol	satt grünstichiggelb	Durol	satt grünstichiggelb
Hexamethylbenzol	orangestichiggelb	Hexamethylbenzol	reingelb
Phenol	satt grünstichiggelb	Phenol	satt grünstichiggelb
Hydrochinon	blutrot	Hydrochinon	rotorange
Anilin	orangerot	Anilin	rotorange
Dimethylanilin	carminrot	Dimethylanilin	orangerot

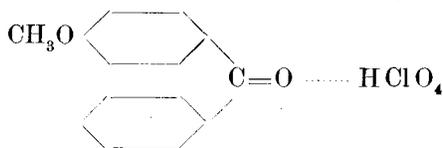
c) *Lösungsfarben von p-Dinitrobenzol und Dinitrodurol.*

Angewandt je 0,01 g Substanz und $\frac{1}{2}$ cem Lösungsmittel.

p-Dinitrobenzol		Dinitrodurol	
Lösungsmittel	Farbe	Lösungsmittel	Farbe
Benzol	hell grünstichiggelb	Benzol	farblos
Durol	grünstichiggelb	Durol	fast farblos
Hexamethylbenzol	reingelb	Hexamethylbenzol	fast farblos, eine Spur tiefer
Phenol	reingelb	Phenol	fast farblos
Hydrochinon	rotorange	Hydrochinon	hellgelb
Anilin	tief orangerot	Anilin	grünstichiggelb
Dimethylanilin	braunrot	Dimethylanilin	reingelb

III. Perchlorate ungesättigter Ketone.

1. Perchlorat des p-Methoxybenzophenons.



a) *Darstellung des Ketons.*

p-Methoxybenzophenon läßt sich bequem nach der Vorschrift von Gattermann, Erhardt und Maisch¹⁾ wie folgt darstellen:

In ein Gemisch von 14 g Benzoylchlorid und 10,8 g Anisol werden allmählich 20 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Wenn die Reaktion zu träge wird, erwärmt man den mit Steigrohr versehenen Kolben zeitweise auf dem Wasserbade. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, läßt man das

¹⁾ Gattermann, Erhardt u. Maisch. B. 23, 1204. (1890)

Ganze noch ca. 1 Stunde stehen, bis die Gasentwicklung fast völlig aufgehört hat. Sodann stellt man den Kolben samt Inhalt in einen Vakuumverdampfapparat und bringt den Schwefelkohlenstoff vollständig zur Verflüchtigung. Die zurückbleibende feste Masse wird mit Eiswasser übergossen und die dunkle Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers verbleiben 17 g großer, harter Kristalle vom Schmelzpunkt 48—60° C. Durch zweimalige Kristallisation aus Aether erhält man das Produkt leicht rein; es schmilzt dann bei 60-62° C.

b) Darstellung des Perchlorates.

Vorversuche ergaben, daß das Perchlorat zu leicht löslich ist, um es aus Eisessiglösung zu erhalten. Als zweckmäßig erwies sich die folgende Darstellungsmethode.

2 g des reinen p-Methoxybenzophenons (1 Mol) werden auf dem Wasserbade geschmolzen; in die Schmelze werden 4 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure pro analysis (ca. 3 Mole) eingetragen. Aus der dunkeln Flüssigkeit scheiden sich nach 4-5 tägigem Stehen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum große schmutzig gelb-braune Kristalle aus, welche auf vorgetrockneten Tonplatten abgepresst und im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Das so erhaltene Perchlorat ist so zerfließlich, daß es nicht gereinigt werden kann.

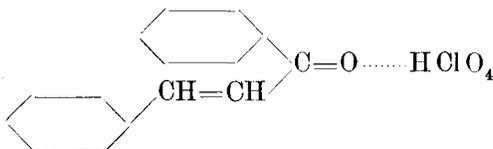
c) Analyse.

Zur Ermittlung des Molekularverhältnisses zwischen Keton und Ueberchlorsäure wurde der Chlorgehalt der Substanz bestimmt. Die Substanz wurde ca. 6-8 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Einschmelzrohr auf 280-300° erhitzt; dann wurde das gebildete Chlorsilber abfiltriert und gewogen.

0,5068 g Substanz (im geschlossenen Röhrchen gewogen) gaben 0,2406 g Ag Cl.

	Berechnet für (1:1):	Gefunden:
Chlor:	11,35%	11,85%

2. Perchlorat des Benzalacetophenons (Chalkons).



a) Darstellung des Perchlorates.

Eine kaltgesättigte Lösung von ca. 1 g Benzalacetophenon¹⁾ wird mit einem beträchtlichen Ueberschuß von 70-prozentiger Ueberehlorsäure versetzt. Beim Stehen im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd scheiden sich bald reingelbe, feine Kriställchen aus. Da die Verbindung sehr hygroskopisch ist, muß sie auf vorgetrockneten Tonplatten im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet und aufbewahrt werden. Die Kristalle halten sich trotzdem nur 5-6 Tage unverändert, beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färben sie sich bei 92-96° C. unter Zersetzung dunkel.

b) Analyse.

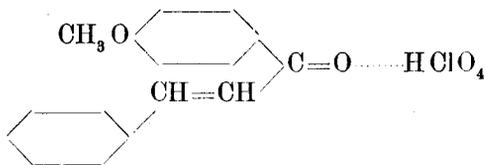
Zur Analyse wurde die Substanz in der beschriebenen Weise unter täglicher Kontrolle der Gewichtsabnahme getrocknet. Solange der Gewichtsverlust klein und täglich annähernd gleich war, wurde weiter getrocknet, bis plötzlich eine größere Abnahme stattfand (beginnende Zersetzung). Nun wurde die Substanz sofort eingewogen und analysiert.

0,2918 g Substanz gaben 0,1386 g AgCl.

	Berechnet für (1:1):	Gefunden:
Chlor:	11,49 %	11,75 %

¹⁾ Das Präparat wurde mir in lebenswürdiger Weise von Herrn Wittka zur Verfügung gestellt.

3. Perchlorat des Benzal-p-methoxy-acetophenons (p-Methoxychalkons).



a) Darstellung des Ketons¹⁾

10 g Zimtsäurechlorid und 7 g Anisol werden in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst und zur Lösung allmählich 10 g Aluminiumchlorid gegeben. Hierbei tritt starke Chlorwasserstoffentwicklung auf. Die Reaktion wird in der Kälte eingeleitet und dann durch ca. 2 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes im Vakuum wird die Masse mit Eiswasser übergossen und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält fast farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 106-107° C. Ausbeute ca. 10 g reines Benzal-p-methoxyacetophenon.

b) Darstellung des Perchlorates.

4,5 g p-Methoxychalkon werden in wenig Eisessig gelöst. Da das Perchlorat sehr leicht löslich ist, muß so konzentriert als möglich gearbeitet werden. Zu dieser Lösung setzt man nun 8 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure und stellt sie einige Tage lang neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd ins Vakuum. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich orangegelbe Kristalle aus, welche in der üblichen Weise getrocknet werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 63—78° C.

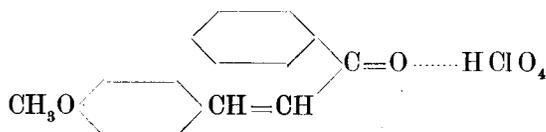
c) Analyse.

0,1597 g Substanz gaben 0,0681 g AgCl.

Berechnet für (1:1):	Gefunden:
Chlor: 10,47 %	10,55 %

¹⁾ F. Stockhausen und L. Gattermann. B. 25, 3536. (1892)

4. Perchlorat des p-Methoxy-benzalacetophenons (p'-Methoxychalkons).



a) Darstellung des Ketons.¹⁾

Eine Lösung von 68 g Anisaldehyd und 60 g Acetophenon in 250 ccm Alkohol wird mit 25 ccm 20-prozentigem Natrium-methylat (man löst 3,6 g Natrium in 25 ccm absolutem Methyl-alkohol) versetzt und in einer gut verschlossenen Flasche 30 Minuten lang geschüttelt. Das anfangs abgeschiedene Oel er-starrt plötzlich zu einem Brei feiner, hellgelber Nadeln, welche abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und aus Alkohol um-kristallisiert werden. Man erhält so 105 g des p-Methoxybenzal-acetophenons vom Schmelzpunkt 77-78° C.

b) Darstellung des Perchlorates.

Eine kalt gesättigte Lösung von 2 g p'-Methoxychalkon (1 Mol) in Eisessig wird mit 3,6 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure (3 Mole) versetzt. Nach wenigen Minuten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner, orangeroter Nadeln. Diese werden scharf abgesaugt und auf Ton im Vakuum neben Natronkalk und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Im trockenen Zustande zeigen die orange-roten Kristalle intensiven blauen Oberflächenschimmer und schmelzen bei 103-107° C. Beim längeren Aufbewahren ändert sich die Farbe unter Zersetzung der Substanz immer mehr nach violett.

c) Analyse.

I. 0,2788 g (orangeroter) Substanz gaben 0,1163 g Ag Cl

II. 0,2095 g (violetteroter) Substanz gaben 0,0917 g Ag Cl

Berechnet für (1:1):

Gefunden:

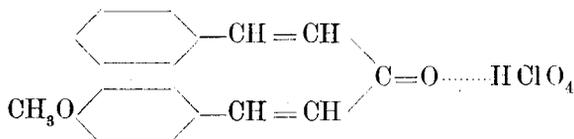
Chlor: 10,47%

I. 10,32%

II. 10,83%

¹⁾ F. Pond und Shoffstall. Am. Soc. 22, 666. (1900)

5. Perchlorat des p-Methoxy-dibenzalacetons.



a) Darstellung des Ketons.¹⁾

18 g Benzalacetone (1 Mol) und 13,6 g Anisaldehyd (1 Mol) werden in 140 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung werden 130 ccm Wasser und 26 g 10-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Durch Schütteln des Reaktionsgemisches in einer gut verschlossenen Flasche erstarrt das anfänglich abgeschiedene Oel nach kurzer Zeit zu einer dunkelgelben Kristallmasse, welche abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Man erhält so 28 g Rohprodukt vom Schmelzpunkt 88° C. (unscharf). Gereinigt wird das Keton durch mehrfache Kristallisation aus Methylalkohol, wodurch hellgelbe, warzenförmig gruppierte Nadeln resultieren. Schmelzpunkt 96° C.

b) Darstellung des Perchlorates.

Durch Zusammengießen einer kalt-gesättigten Lösung von 1 g p-Methoxydibenzalacetone in Eisessig und 1,6 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure entsteht eine blutrote Lösung, aus der im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorperoxyd violette Nadeln mit stark blauer Oberflächenfarbe auskristallisieren. Die Kristalle werden scharf abgesaugt und auf Ton in der schon früher beschriebenen Weise getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—125° C.

c) Analyse.

0,3453 g Substanz gaben 0,1382 g AgCl	
Berechnet für (1:1):	Gefunden:
Chlor: 9,73 %	9,90 %

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. 35, 3022. (1902).

werden. Die frisch hergestellten Kristalle sind von violett-schwarzer Grundfarbe mit grünem Oberflächenglanz; letzterer verschwindet beim längeren Aufbewahren der Substanz, infolge eintretender Zersetzung. Das Präparat ist, wie die meisten Perchlorate ungesättigter Ketone, nur kurze Zeit haltbar. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen tritt bei 160—162° C. Zersetzung ein. Durch Erwärmen des Perchlorats mit Wasser, Ausäthern der Flüssigkeit, Verdunsten des Aethers und Umkristallisieren des Rückstandes, kann man das p, p'-Dianisalaceton in guter Ausbeute leicht regenerieren; es schmilzt dann bei 129—130° C.

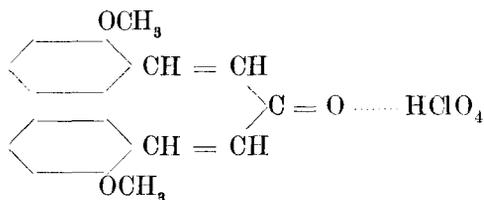
c) Analyse.

I. 0,1653 g Substanz (Kristalle nicht mit Eisessig gewaschen) gaben 0,0646 g AgCl.

II. 0,1994 g Substanz (Kristalle mit Eisessig gewaschen) gaben 0,725 g AgCl.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	8,99%	I. 9,67% II. 9,00%

**7. Perchlorat des o, o'-Dimethoxy-dibenzalacetons
(o, o'-Dianisalacetons).**



a) Darstellung des Ketons.

Das o, o'-Dianisalaceton wird nach Baeyer und Villiger¹⁾ erhalten, indem man zunächst Aceton mit o-Methoxybenzaldehyd zu o-Anisalaceton kondensiert und dann letzteres mit einem zweiten Molekül o-Methoxybenzaldehyd in das gesuchte Keton überführt.

10 g Salizylaldehydmethyläther, 20 g Aceton, 500 ccm Wasser und soviel Alkohol als zur klaren Lösung erforderlich ist,

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. 35, 3022 (1902).

werden in einer Flasche mit 10 g 10-prozentiger Natronlauge versetzt; dann wird das Reaktionsgemisch einige Tage in gut verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Nach 3—4 Tagen wird die Flüssigkeit stark verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, welches ohne Reinigung weiter kondensiert wird.

Das ölige o-Methoxybenzalaceton wird zusammen mit 10 g Salizylaldehydmethyläther in 75 cem Alkohol gelöst, mit 75 cem Wasser und 15 g 10-prozentiger Natronlauge versetzt und unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit ganz mit Kristallen erfüllt. Ausbeute 11 g Rohprodukt. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol (2 mal mit Blutkohle) schmilzt das o,o'-Dimethoxy-dibenzalaceton bei 124° C.

b) Darstellung des Perchlorates.

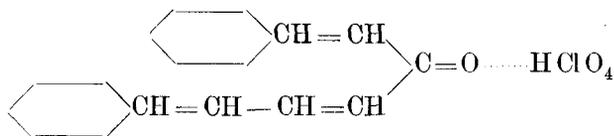
Man gibt zu einer Lösung von 1 g Keton in wenig Eisessig 1,5 g 70-prozentige Ueberchlorsäure (molekulares Verhältnis der Komponenten ca. 1:3). Es bildet sich eine blutrote Lösung, aus der sich im Vakuumexsikkator bald Kristalle auszuscheiden beginnen. Nach 12 Stunden trennt man die Kristalle von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen, wäscht sie mit sehr wenig Eisessig und trocknet sie im Vakuum über Natronkalk und Phosphorperoxyd. Auf diese Weise erhält man ein violettes Kristallmehl mit intensiv käfergrüner Oberflächenfarbe. Der Körper hat genau das Aussehen von Fuchsin-Kristallen. Beim Verreiben gibt die Substanz ein violettes Pulver. Auch aus diesem Perchlorat kann man durch Erwärmen mit Wasser, Ausäthern, Verdunsten des Aethers und Kristallisation des Rohproduktes aus Alkohol unverändertes Keton vom Schmelzpunkt 124° C. gewinnen.

Beim Erhitzen der Substanz im Kapillarröhrchen tritt allmählich Zersetzung ein, ohne daß die Probe vorher schmelzen würde.

c) Analyse.

0,2284 g Substanz gaben 0,0837 g AgCl	
Berechnet für (1:1):	
Chlor:	8,99%
	Gefunden:
	9,07%

S. Perchlorat des Cinnamylidenbenzalacetons.



a) Darstellung des Ketons.

M. Scholz¹⁾ stellte das Cinnamylidenbenzalacetone durch Kondensation von Cinnamylidenacetone und Benzaldehyd mit verdünnter Natronlauge dar. Etwas abweichend davon erhielt ich das gesuchte Keton, indem ich Benzylidenacetone mit Zimtaldehyd kondensierte.

Das Benzylidenacetone erhält man nach der Vorschrift von L. Claisen und A. C. Ponder²⁾, oder in noch besserer Ausbeute nach der Vorländer'schen Methode³⁾ durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetone. Die beiden Vorschriften unterscheiden sich nur durch das Mengenverhältnis der Reagentien. Die Ausbeute ist im ersten Falle 50-52%, im zweiten Falle 58-60% der theoretischen. Im Folgenden soll nur die Methode von Vorländer näher angeführt werden.

Zu 1 Gewichtsteil Benzaldehyd, 1¹/₂ Gewichtsteilen Acetone und 1 Teil Wasser wird ¹/₂ Gewichtsteil 10-prozentiger Natronlauge unter guter Kühlung hinzugefügt; dann wird das Reaktionsgemisch in einer gut verschlossenen Flasche 3 Tage lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit neutralisiert man die Flüssigkeit mit Eisessig, sättigt mit Kochsalz, zieht das Keton mit Aether aus und trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dunkles Oel, welches im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert destilliert wird. Die Hauptfraktion (Benzalacetone) siedet bei 18 mm Druck bei 130-135°C und erstarrt in einer Kältemischung leicht zu fast farblosen Kristallen. Nach dem Abpressen zwischen Tonplatten schmilzt der Körper bei 38°C.

¹⁾ M. Scholz, B. 38, 164. (1905)

²⁾ L. Claisen und A. C. Ponder, A. 223, 139, (1884)

³⁾ D. Vorländer, A. 294, 275, (1897)

5 g 10-prozentige Natronlauge werden in eine Lösung von 10 g Benzyliden-aceton und 12 g Zimtaldehyd in 40 cem Alkohol eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkel und nach wenigen Minuten hat sich am Boden des Gefäßes ein braunes Oel abgeschieden, welches nach 12 Stunden kristallinisch erstarrt ist. Nach 2—3 maliger Kristallisation aus Methylalkohol erhält man in guter Ausbeute ein reingelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 107,5—108,5° C. (M. Scholz 106° C.).

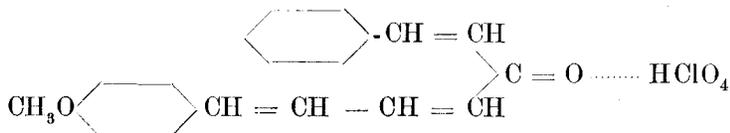
b) Darstellung des Perchlorates.

Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol Keton in wenig Eisessig eine Eisessig-Lösung von 3 Molen Ueberchloresäure (70% HClO₄). Sofort färbt sich die Flüssigkeit blutrot, und im Vakuum über Natronkalk und Phosphorpentoxyd scheiden sich bordeauxfarbig glänzende, warzenförmig gruppierte Nadeln aus. Die Kristalle werden scharf abgesaugt, und auf Ton im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die trockenen Kristalle haben schwachen, grünen Oberflächenglanz und schmelzen bei 156—163° unter Zersetzung.

c) Analyse.

0,3485 g Substanz gaben 0,1361 g AgCl	
Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor	9,85% 9,66%

9. Perchlorat des p-Methoxyinnamyliden-benzalacetons.



a) Darstellung des Ketons.

Prinzip: Man kondensiert Anisaldehyd mit Acetaldehyd zu p-Methoxyzimtaldehyd¹⁾ und diesen mit Benzalaceton²⁾ zum gesuchten Keton.

¹⁾ J. Thiele und O. Giese, B. 36, 842 (1903).

²⁾ Siehe oben.

Nach J. Thiele und O. Giese werden 20 g Anisaldehyd, 160 cm Alkohol, 800 cm Wasser, 20 g Acetaldehyd (Siedepunkt 21° C.) und 14 g 10-prozentige Natronlauge in einer gut verschließbaren Flasche in der angegebenen Reihenfolge gemischt; dann wird das Ganze 1 Woche lang bei Zimmertemperatur geschüttelt und zuletzt 24 Stunden auf 30—35° erwärmt. Die entstandene gelbe Emulsion wird nun mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein dunkelgelbes Oel, welches im Vakuum mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Das erste Mal werden bei 12 mm Druck drei Fraktionen aufgefangen. Die erste Fraktion bis 120° C. besteht aus Alkohol und unverändertem Anisaldehyd, die zweite Fraktion vom Siedepunkt 120—160° C. ist auch noch Anisaldehyd mit beigemengtem p-Methoxyzimtaldehyd, die dritte Fraktion von 160—200° C. enthält die Hauptmenge des gesuchten Aldehydes. Aus den beiden höher siedenden Destillaten erhält man durch wiederholte Rektifikation ein hellgelbes Oel, welches hauptsächlich zwischen 160 und 180° C. bei 12 mm Druck übergeht. Durch Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab erstarrt diese Fraktion vollständig und schmilzt nach dem Abpressen zwischen gekühlten Tonplatten bei 53—57° C. Das hellgelbe Kristallpulver kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden. Ausbeute 10—12% des angewandten Anisaldehydes.

Molekulare Mengen von p-Methoxyzimtaldehyd¹⁾ und Benzalacetone werden in der 5—10 fachen Menge Alkohol gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge (halb so viel als Zimtaldehyd) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkel und schon nach 5—10 Minuten setzt sich ein braunes Oel am Boden des Gefäßes ab, welches nach ca. 2 Stunden zu einem gelben Kristallkuchen erstarrt. Rohausbeute: 40—50% des angewandten Aldehydes. Durch 2—5 malige Kristallisation aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle ist das Keton leicht zu

¹⁾ Der Versuch wurde mit Mengen von 1 bis 4 g p-Methoxyzimtaldehyd ausgeführt.

reinigen; es schmilzt dann bei 115—116° C. p-Methoxycinnamylidenbenzalaceton bildet in reinem Zustande ein reingelbes, fein kristallinisches Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht oder sehr leicht löslich ist, nur in Ligroin löst es sich schwer.

Analyse des Ketons.¹⁾

0,2835 g. Substanz gaben 0,2230 g AgJ.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₂ :	Gefunden:
Methoxyl:	10,69%	10,39%

b) Darstellung des Perchlorates.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von 2 g p-Methoxycinnamylidenbenzalaceton (1 Mol) in Eisessig mit 3 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure (3 Mole), so tritt sofort eine intensiv blauviolette Färbung auf. Nach kurzer Zeit kristallisieren stahlblaue Nadeln mit sehr schwachem grünen Oberflächenglanz aus, welche im Vakuum in der üblichen Weise getrocknet werden. Schmelzpunkt: 133—147° unter Zersetzung.

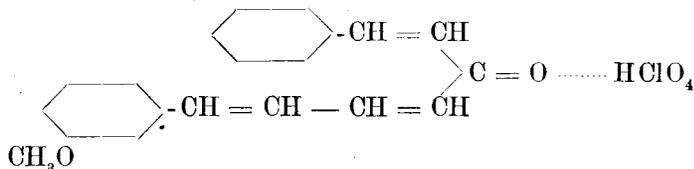
c) Analyse.

I. 0,2281 g Substanz gaben 0,0839 g AgCl.

II. 0,2217 g " " 0,0812 g "

	Berechnet für (1:1):	Gefunden:
Chlor:	9,09%	I. 9,10% II. 9,06%

10. Perchlorat des m-Methoxycinnamyliden-benzalacetons.



Prinzip: m-Oxybenzaldehyd wird mit Dimethylsulfat zu m-Methoxybenzaldehyd methyliert und der erhaltene Aldehyd

¹⁾ Methoxylgruppenbestimmung nach Zeisel unter Lösung der Substanz in 2—3 ccm geschmolzenem Phenol vor der Zugabe der Jodwasserstoffsäure. Weishut M. 33, 1165 (1912).

mit Acetaldehyd zu m-Methoxyzimtaldehyd kondensiert. Den m-Methoxyzimtaldehyd kondensiert man sodann mit Benzalacetone¹⁾ zu dem gesuchten m-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetone.

a) *Darstellung des Ketons.*

Zur Methylierung des m-Oxybenzaldehyds werden 400 g Aldehyd in der äquivalenten Menge doppelt normaler Kalilauge gelöst und solange mit etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat bei 30—40° C. geschüttelt, bis die Lösung farblos geworden ist. Das ist nach ungefähr einer Viertelstunde der Fall. Nun wird noch ein halbes Mol doppelt normaler Kalilauge und die entsprechende Menge Dimethylsulfat zugegeben und das Ganze abermals heftig geschüttelt, bis die Lösung wieder farblos geworden ist. Diese Operation wird so lange mit stets abnehmenden Mengen Kali und Dimethylsulfat wiederholt, bis die Lösung auf weiteren Zusatz von Kali nicht mehr gelb wird. Nun schüttelt man das Reaktionsgemisch solange mit kleinen Mengen Kalilauge durch, bis alles überschüssige Dimethylsulfat zerstört ist. Zur Prüfung auf etwa noch vorhandenes Dimethylsulfat isoliert man eine kleine Probe mit Aether, kocht mit alkoholischem Kali auf, dampft mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne und prüft den in wenig Wasser gelösten Rückstand mit Bariumchlorid. Nach Beseitigung der letzten Spuren von Dimethylsulfat wird die Flüssigkeit mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung zur Entfernung des unveränderten Oxyaldehyds mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nun mit etwas entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm Druck geht die Hauptmenge des m-Methoxybenzaldehyds bei 100—110° C. über. Man erhält so 390—400 g reinen m-Methoxybenzaldehyd. Ehe man denselben jedoch weiter kondensiert, muß man ihn mit Kalilauge (Gelbfärbung) auf etwa noch beigemengten, nicht methylierten Oxyaldehyd prüfen, da letzterer die Kondensationsreaktion sehr beeinträchtigt.

¹⁾ Siehe Seite 89.

Darstellung von m-Methoxyzimtaldehyd: 40 g Methoxybenzaldehyd werden in 300 ccm Alkohol gelöst, dann werden zu der Lösung 1500 ccm destilliertes Wasser, 40 g Acetaldehyd und 25 g 10-prozentige Natronlauge hinzugefügt. Dieses Reaktionsgemisch wird nun in einer gut verschlossenen Flasche 7 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und sodann 24 Stunden auf 30—35° C. erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach an, sättigt mit Kochsalz und nimmt den Aldehyd mit Aether auf. Beim Verdampfen des Aethers, nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, erhält man ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel, das im Vakuum mehrmals fraktioniert destilliert wird. Bei 11 mm geht bis 150° C. ein schwach gelbes Oel über, das hauptsächlich aus m-Methoxybenzaldehyd besteht und nochmals mit Acetaldehyd kondensiert werden kann; die höheren Fraktionen enthalten bis 220° C. alle mehr oder weniger von dem gesuchten m-Methoxyzimtaldehyd. Bei der zweiten Fraktionierung verfährt man zweckmäßig wie folgt: Man destilliert zunächst die erste über 150° C. siedende Fraktion für sich allein und fügt die folgenden Fraktionen immer erst dann hinzu, wenn gerade die Temperaturen erreicht sind, bei denen die betreffenden Fraktionen bei der ersten Fraktionierung siedeten. Fängt man bei dieser zweiten Destillation drei Fraktionen auf, so enthält die mittlere zwischen 160—180° C. aufgefangene die Hauptmenge des gesuchten Aldehydes. Durch Wiederholung der fraktionierten Destillation in der angegebenen Weise erhält man schließlich ein schwach gelbes Oel, das in einer Kältemischung durch Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab zum Erstarren gebracht werden kann.

Das kristallinisch erstarrte Oel wird nun auf gut vorgekühlten Tonplatten abgepreßt und im Exsikkator im Eisschrank aufbewahrt. Zur Reinigung löst man das schon bei Zimmertemperatur schmelzende, gelblich-weiße Pulver in dem halben Volumen Alkohol und kühlt die Lösung in einer Kältemischung ab. Sollte dabei noch keine Kristallisation erfolgen, so impft man mit einer Spur unreiner Substanz. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt nach einmaliger Reinigung (wobei man sehr große Verluste hat) bei 37° C., doch beginnt die

Substanz schon bei 25° C. weich zu werden. Rohausbeute: 10—12% des Ausgangsmaterials. Zur Kontrolle der Zusammensetzung des neuen Aldehyds wurde nicht der Aldehyd selbst analysiert, sondern das Phenylhydrazon desselben auf seinen Prozentgehalt an Stickstoff geprüft.

Darstellung des m-Methoxy-zimtaldehyd-phenylhydrazons: 0,5 g obigen m-Methoxyzimtaldehyds werden in ganz wenig Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man die berechnete Menge Phenylhydrazin und erwärmt das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Beim Erkalten kristallisieren gelbe Warzen aus, welche durch mehrmalige Kristallisation aus 70-prozentigem Alkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 105—106° C. Rohausbeute: 0,55 g.

Analyse des Phenylhydrazons.

0,1660 g Substanz gaben bei 729,2 mm Barometerstand und einer Temperatur von 20° C. 16,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
Stickstoff:	11,11%	11,31%

Darstellung von m-Methoxycinnamylidenbenzalacetone; 4 g m-Methoxyzimtaldehyd und 3,7 g Benzalacetone werden in 8 bis 10 g Alkohol gelöst; dann fügt man 4 g 10-prozentige wässrige Natronlauge hinzu und läßt das Ganze verschlossen stehen. Nach ca. 20 Minuten beginnt sich ein dunkles Oel abzuscheiden, welches beim Abkühlen in Eis kristallinisch erstarrt. Man erhält so in nahezu quantitativer Ausbeute ein braungelbes, mit Harz verunreinigtes Produkt. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt zuerst aus Methylalkohol, dann aus Tetrachlorkohlenstoff und zuletzt wieder aus Methylalkohol um. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 99—101° C. Ausbeute an reinem m-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetone 2 g.

m-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetone löst sich sehr leicht in Eisessig, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Essigsäureäthylester. In Aether ist der Körper leicht löslich, ebenso in heißem Aethyl- und Methylalkohol. In kaltem Alkohol ist die Löslichkeit bedeutend geringer. In Ligroin ist das Keton fast unlöslich.

Analyse:¹⁾

Zur Identifizierung des Ketons wurden drei Mikroanalysen nach Pregl ausgeführt:

I.	4,726 mg Substanz	gaben	14,38 mg CO ₂	und	2,64 mg H ₂ O.
II.	4,530 " "	" "	13,795 " "	" "	2,48 " "
III.	4,265 " "	" "	13,00 " "	" "	2,395 " "

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₂ :	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff:	82,72%	82,99%	82,05%	83,13%
Wasserstoff:	6,26%	6,25%	6,13%	6,28%

b) Darstellung des Perchlorats.

Zu einer Lösung von 0,5 g m-Methoxy-cinnamylden-benzal-aceton in wenig Eisessig fügt man 0,8 g 70-prozentige Ueber-chlorsäure und stellt die tief blutrote Lösung ins Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd zur Kristallisation. Nach 1—2 Stunden ist die Flüssigkeit mit violettschwarzen feinen Kristallen erfüllt, welche abgesaugt, mit ganz wenig Eis-essig gewaschen und auf Ton im Vakuum in der gewohnten Weise getrocknet werden. Im trockenen Zustande zeigen die Kristalle grünen Oberflächenglanz; sie schmelzen unter Zer-setzung bei 155—157° C.

c) Analyse:

Eine Chlorbestimmung im Einschmelzrohr gab folgendes Resultat:

0,1992 g Substanz gaben 0,0747 g AgCl.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	9,45%	9,28%

¹⁾ Ausgeführt von Dr. Hans Lieb, Graz.

11. Versuche zur Darstellung des o-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetons.

Es wurde versucht das o-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetone durch Kondensation von o-Methoxyzimtaldehyd mit Benzalacetone zu erhalten.

Den o-Methoxyzimtaldehyd kann man ohne besondere Schwierigkeiten, wenn auch in schlechter Ausbeute, nach der Vorschrift von Bertram und Kürsten¹⁾ wie folgt darstellen: 40 Teile Salicylaldehydmethyläther und 60 Teile Acetaldehyd werden mit 3600 Teilen Wasser vermischt: dann werden zu diesem Reaktionsgemenge 40 Teile 10-prozentige Natronlauge zugefügt und das Ganze 2 Wochen in einer gut verschlossenen Flasche bei 30—35° C. stehen gelassen. Die Ausbeute kann etwas erhöht werden durch Zusatz von 30 Teilen Acetaldehyd am Ende der ersten Woche. Nach beendeter Reaktion verfährt man zur Isolierung des o-Methoxyzimtaldehydes genau so wie Seite 90 angegeben. Der gesuchte Aldehyd geht bei der Fraktionierung im Vakuum von 11—12 mm bei 145—175° C. über. Man erhält auf diese Weise 18 g Rohprodukt. Zur Reinigung löst man den unreinen Aldehyd in dem halben Volumen Alkohol und kühlt die Lösung in einer Kältemischung ab. Es kristallisieren fast weiße Nadeln aus, welche auf gekühlten Tonplatten abgepreßt werden. Schmelzpunkt 46° C. Ausbeute an reinem Aldehyd 12 g.

Zur Ueberführung des o-Methoxy-zimtaldehyds in o-Methoxy-cinnamyliden-benzalacetone wurde eine Reihe verschiedener Versuche angestellt, die jedoch alle nicht zum gewünschten Ziele führten und daher im Folgenden nur kurz angeführt werden sollen.

0,5 g o-Methoxyzimtaldehyd (1 Mol) und 0,45 g Benzalacetone (1 Mol) wurden in 1½ ccm Alkohol gelöst; zu dieser

¹⁾ Bertram und Kürsten. J. pr. Ch. [2] 51, 316 (1895).

preßt und im Vakuum getrocknet werden. Durch vorsichtiges Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser kann noch eine zweite Kristallisation erhalten werden. Rohausbeute ca. 3 g. Zweckmäßig kristallisiert man das Produkt nochmals aus Alkohol um. Das Keton bildet schöne hellgelbe, warzenförmig angeordnete Kristalle oder goldgelbe speerförmige Kristalle; der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 146—148° C.; beide geben in Eisessiglösung mit Ueberchlorsäure identische blaue Lösungen. Dimethoxy-cinnamylidenbenzalacetone ist in Eisessig, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht, in Essigsäureäthylester ziemlich leicht löslich. In Methyl- und Aethylalkohol ist das Keton heiß leicht, kalt mäßig löslich. Aether und Ligroin lösen nur Spuren.

Analyse des Ketons.¹⁾

4,765 g Substanz gaben 2,78 mg H₂O und 13,73 mg CO₂.

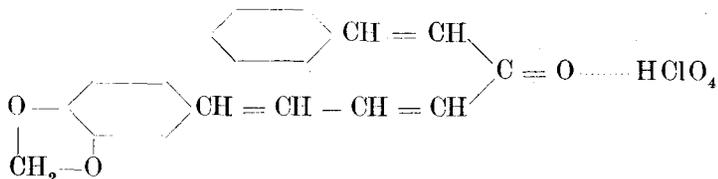
Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ O ₃ :		Gefunden:
Wasserstoff:	6,30%	6,53%
Kohlenstoff:	78,76%	78,58%

b) Darstellung des Perchlorates.

Beim Versetzen einer kaltkonzentrierten Eisessiglösung von p, p'-Dimethoxy-cinnamyliden-benzalacetone (1 Mol) mit 70-prozentiger Ueberchlorsäure (3 Mole) färbt sich diese tief-blauviolett. Im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd kristallisieren daraus dunkel-blauviolette Nadeln, welche in trockenem Zustand fast schwarz erscheinen und grünen Oberflächenglanz zeigen. Der Zersetzungspunkt liegt bei ca. 85 bis 90° C., doch ändert sich derselbe um Bedeutendes, je nachdem man denselben an einem frischen oder etwas älteren Präparat bestimmt. Das Perchlorat ist nur im Vakuum neben Phosphorpentoxyd 1—2 Tage haltbar, an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zersetzt sich, wobei es mißfarbig wird.

¹⁾ Die Mikroanalyse wurde von Herrn Dr. Hans Lieb, (Graz, Universitätsplatz 2) durchgeführt.

13. Perchlorat des Methylendioxy-cinnamyliden-benzalacetons.



a) Darstellung des Ketons.

Prinzip: Man kondensiert Piperonal und Acetaldehyd zu Piperonylacrolein¹⁾ und dieses dann mit Benzylidenaceton zu Methylendioxy-cinnamylidenbenzalacetone.

Ausführung: 1 Tl. Piperonal, 1½ Tl. Acetaldehyd, 90 Tl. Wasser und 1 Tl. 10-prozentige Natronlaugo werden in einer gut verschlossenen Flasche 48—50 Stunden (7—8 Tage lang je ca. 9 Stunden) unter häufigem Schütteln auf 30—35° C. erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich ein dunkelgelbes Oel am Boden der Flasche angesammelt. Man säuert mit Essigsäure an, sättigt mit Kochsalz, schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung, dampft dann den Aether ab und rektifiziert den Rückstand mehrmals im Vakuum. Bei 12 mm Druck geht bis 145° C. unverändertes Piperonal über; die Fraktion zwischen 150—200° C. enthält das Piperonylacrolein. Dieses Destillat wird noch weiter fraktioniert, wodurch man ein in der Hauptsache zwischen 175° und 185° C. (bei 12 mm) siedendes Oel erhält. In einer Kältemischung erstarrt diese Fraktion durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe zu einer kristallinen Masse. Das Produkt kann direkt weiter kondensiert werden. Die widersprechenden Angaben von Ladenburg und Scholz einerseits, und Winzenheimer²⁾ andererseits über die Höhe des Schmelzpunktes veranlaßten mich aber, den Aldehyd bis zum maximalen Schmelzpunkt zu reinigen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol wurde entsprechend den Angaben von Winzenheimer ein Produkt

¹⁾ Ladenburg und Scholz. B. 27, 2958 (1894).

²⁾ Ladenburg und Scholz geben den Schmelzpunkt mit 70° C.; Winzenheimer (B. 41, 2378) gibt denselben mit 84,5—85,5° C. an.

vom Schmelzpunkt bei 83,5—84° C. erhalten. Ausbeute ca. 20 bis 25% des angewandten Piperonals.

Zu einer Lösung von 1 Teil Piperonylacrolein und der berechneten Menge Benzylidenaceton in dem 10-fachen Volumen Alkohol wird $\frac{1}{2}$ Teil 10-prozentige Natronlauge zugefügt. Nach kurzer Zeit setzt sich am Boden des Gefäßes ein dunkles Oel ab, welches nach 48 Stunden teils kristallinisch, teils harzig erstarrt. Die Mutterlauge wird nun abgegossen und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Zur Reinigung der Substanz empfiehlt es sich das Produkt zuerst aus Tetrachlorkohlenstoff und dann unter freiwilliger Verdunstung mehrfach aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umzukristallisieren. Das reine Keton schmilzt bei 109 bis 110° C. Ausbeute: 38—40% des angewandten Piperonylacroleins. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper leicht oder sehr leicht löslich; in Ligroin löst er sich schwer; er stellt in reinem Zustande hellgelbe Nadeln oder Prismen dar.

Analyse des Ketons.

0,2058 g Substanz gaben 0,5939 g CO₂ und 0,0909 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₃ :	Gefunden:
Kohlenstoff:	78,94%	78,70%
Wasserstoff:	5,30%	4,94%

b) Darstellung des Perchlorates.

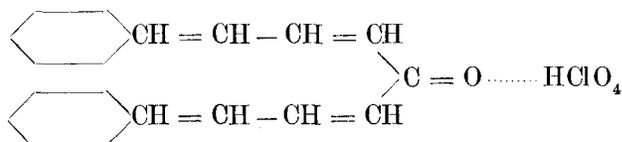
Aus der dunkelvioletten Lösung von Methylendioxyceinnamylidenbenzalaceton und Ueberchlorsäure (Molekularverhältnis 1 : 3) in Eisessig scheiden sich beim Stehen im Vakuum mikroskopisch feine Kristallnadeln ab. Nach dem Trocknen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator erscheint der Körper als schwarz-violettes Kristallmehl mit käfergrüner Oberflächenfarbe. Auf Ton verrieben liefert er ein violettes Pulver. Beim Stehen an der Luft verändert sich die Farbe allmählich in ein grünliches Schwarz. Das frisch hergestellte, trockene Perchlorat schmilzt bei 138—151° C.

c) *Analyse des Perchlorates.*

0,2058 g Substanz gaben 0,0773 g AgCl.

	Berechnet für (1 : 1):	Gefunden:
Chlor:	8,77%	9,29%

14. Perchlorat des Dicinnamylidenacetons.



a) *Darstellung des Ketons.*¹⁾

Prinzip: Durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Aceton erhält man das Cinnamenyl-vinyl-methyl-keton (Cinnamylidenaceton) und durch weitere Kondensation mit noch einem Molekül Zimtaldehyd das Dicinnamenyl-vinyl-keton (Dicinnamylidenaceton).

Ausführung: In einer genügend großen, mit gut sitzendem Glasstopfen versehenen Flasche werden 80 Teile Aceton in 3600 Teilen Wasser gelöst und 40 Teile Zimtaldehyd hinzugegeben. Man schüttelt gut durch, wobei eine weiße Emulsion gebildet wird, gibt zu dieser 40 Teile 10-prozentige Natronlauge und schüttelt nochmals um. Die zuerst gebildete Emulsion ändert die Farbe auf Zusatz von Alkali bald in ein ausgeprägtes Gelb und ist dann weit beständiger als vorher. Nach 3-tägigem Schütteln auf der Schüttelmaschine ist die Kondensation beendet; das Reaktionsprodukt hat sich dann in Form feiner gelber Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Die Rohausbeute beträgt ca. 30 g vom Schmelzpunkt 56--60° C. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 80-prozentigem Methylalkohol (eventuell Kochen mit Blutkohle) erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 68° C.

¹⁾ Diel und Einhorn. B. 18, 2324 (1885).

Man setzt nun zu einer Lösung von 8,6 g Cinnamylidenacetone und 6,6 g Zimtaldehyd in 200 cem Alkohol 250 cem Wasser und 25 g 10-prozentige Natronlauge und schüttelt die gebildete gelbe Emulsion 12—24 Stunden in einer gut verschlossenen Flasche. Nach Ablauf dieser Zeit ist das Gefäß mit Kristallen und kristallinisch erstarrten Oeltropfen erfüllt, welche abgesaugt, zwischen Tonplatten abgepreßt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden. Schon nach zweimaliger Kristallisation erhält man goldgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 142° C. Rohausbeute ca. 10 g. Beim Reinigen geht die Ausbeute aber auf die Hälfte zurück.

b) Darstellung des Perchlorates.

Die kalt gesättigte gelbe Lösung des Ketons (1 Mol) in Eisessig wird mit einem Ueberschuß von 70-prozentiger Ueberchlorsäure (etwa 3 Mole) versetzt, wodurch sich die Flüssigkeit sofort dunkel rotviolett färbt. Beim Stehen im Vakuum kristallisieren bald blauviolette Nadeln aus, welche scharf abgesaugt, mit ganz wenig Eisessig gewaschen und auf Ton neben Natronkalk und Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet werden. Die frisch hergestellten Kristalle haben intensiven blauen Oberflächenglanz, sind aber nicht lange haltbar, ihre Farbe geht bald in ein stumpfes Violettschwarz über. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen tritt bei 130—148° C. Zersetzung ein. Erwärmt man das Perchlorat mit Wasser, so zerfällt es in seine beiden Komponenten. Das unveränderte Keton kann dann durch Ausäthern, Verdunsten des Aethers und Kristallisation des Rückstandes aus absolutem Alkohol wieder gewonnen werden. Schmelzpunkt 142° C.

c) Analyse des Perchlorates.

I. 0,2325 g Substanz gaben 0,0848 g AgCl.

II. 0,3008 g " " 0,1095 g "

Berechnet für (1 : 1):

Gefunden:

Chlor: 9,17%

I. 9,06% II. 9,01%

aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert. Der Körper bildet hellgraugelbe glänzende Blättchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen; sie geben bei 167—168° eine trübe Schmelze, aber erst bei 177—180° tritt Klärung der Flüssigkeit unter Dunkelfärbung ein.

p,p'-Dimethoxy-dicinnamyliden-aceton ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Essigsäureäthylester, schwer löslich in Aether und unlöslich in Ligroin. Eisessig, Aethylalkohol und Holzgeist lösen das Keton in der Wärme leicht, in der Kälte schwer.

Analyse des p,p'-Dimethoxy-dicinnamyliden-acetons.¹⁾

4,429 mg Substanz gaben 2,54 mg H₂O und 12,99 mg CO₂.

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₂ O ₃ :	Gefunden:
Wasserstoff:	6,41%	6,42%
Kohlenstoff:	79,74%	79,81%

b) *Darstellung des Perchlorates.*

Zur Herstellung dieses Perchlorates löst man 1 Mol Keton in Eisessig und fügt zu der kalt gesättigten Lösung 3 Mole 70-prozentiger Ueberchlorsäure hinzu. Die gelbe Lösung des Ketons wird sofort intensiv indigoblau und beim Stehen im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd scheiden sich bald indigoblaue Nadeln aus. Man saugt die Kristalle rasch an der Pumpe ab, wäscht sie mit sehr wenig Eisessig und trocknet sie auf Ton in der gewohnten Weise. Die trockenen Kristalle zeigen grünen Oberflächenglanz und schmelzen sehr unscharf bei ca. 150° C. unter Zersetzung. An der Luft ziehen sie Wasser an und zersetzen sich daher sehr rasch. Auch im Vakuum neben Phosphorpentoxyd sind sie nur wenige Tage haltbar.

¹⁾ Mikroanalyse wegen Substanzmangel; ausgeführt von Herrn Dr. Hans Lieb, Graz.

16. Perchlorat des Diphenyl-chinomethans (Fuchsons).



a) Darstellung des Fuchsons.

Fuchson erhält man zweckmäßig nach den Angaben von Bistrzycki und Rostoworowski¹⁾. Man kondensiert Benzilsäure mit Anisol zu p-Methoxytriphenylelessigsäure, führt diese durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in p-Methoxytriphenylcarbinol über, behandelt das Carbinol mit Chlorwasserstoffgas und spaltet aus dem so gebildeten p-Methoxytriphenylchlormethan durch Erhitzen auf 200° C. Chlormethyl ab.

Man fügt zu einer auf dem Wasserbade unter Rückfluß siedenden Lösung von 15 g Benzilsäure (1 Mol) und 7 g Anisol (1½ Mol) in 200 g Benzol, 23,1 g wasserfreies Zinntetrachlorid hinzu und hält das Reaktionsgemisch 40 Minuten lang im Sieden, wobei es sich zuerst gelb und dann tief rot färbt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit 2—3 mal mit stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Sodann schüttelt man die Benzolschicht mit ca. 50 cem warmer Sodalösung aus. Die alkalische Flüssigkeit wird nun filtriert und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei sich die p-Methoxytriphenylelessigsäure als weißer, flockig kristallinischer Niederschlag ausscheidet. Man saugt den Niederschlag nach dem Erkalten ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und kristallisiert ihn aus Eisessig unter Zusatz von warmen Wasser um. Auf diese Weise erhält man die p-Methoxytriphenylelessigsäure in Form feiner weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 200° C. Ausbeute 16 g.

16 g p-Methoxytriphenylelessigsäure werden mit 128 cem konz. Schwefelsäure (d = 1,84) übergossen. Es tritt lebhaftes Kohlenoxyd-Abspaltung ein und die Lösung färbt sich dabei orange-gelb. Nach einer Stunde ist das Reaktionsgemisch klar geworden und die Gasentwicklung hat vollständig aufgehört. Man gießt nun die Flüssigkeit in ca. 2000 cem Wasser, wodurch

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, B. 36, 2335; vergleiche auch Dissertation von Rostoworowski, Freiburg (Schweiz) 1911.

sich eine harzige gelbe Masse ausscheidet. Diese wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig unter Zusatz von etwas warmen Wasser umkristallisiert. Man erhält nach 24-stündigem Stehen im Vakuum neben Natriumhydroxyd, kleine gelbstichige Tafeln des Methoxytriphenylcarbinols vom Schmelzpunkt 74-76° C. Ausbeute 11 g.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine trockene ätherische Lösung von p-Methoxytriphenylcarbinol (10 g in 100 ccm Lösungsmittel), scheidet sich das Carbinolchlorid zuerst in Form eines gelben Oeles, später in Form großer Kristalle aus. Nach beendeter Fällung saugt man den Niederschlag ab; durch Eindunsten der Mutterlauge im Vakuum kann man noch eine zweite Kristallisation gewinnen. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt 123° C.

Zur Darstellung des Fuchsons erhitzt man das p-Methoxytriphenylchlormethan in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen im Schwefelsäurebad auf 180-210° C (Badtemperatur); Versuchsdauer ca. 3 Stunden. Unter Abspaltung von Chlormethyl bildet sich ein orangefarbiges Oel, welches beim Erkalten im Vakuumexsikkator zu einer glasigen Masse erstarrt. Beim Verreiben mit ganz wenig trockenem Benzol bilden sich am Rande kristallinische Krusten. Eine Spur davon nimmt man sofort heraus; dann löst man die Hauptmenge in heißem Benzol und bringt durch Einsäen der anfangs isolierten Substanz das ganze Reaktionsprodukt zur Kristallisation. Das auf diese Weise gewonnene Fuchson bildet gelbbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 167° C. Bei 157° C. beginnt der Körper weich zu werden. Durch Verreiben auf einer Tonplatte erhält man ein gelbes Pulver. Ausbeute 0,3 g aus 1 g Carbinolchlorid.

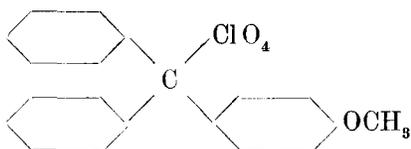
b) Darstellung des Perchlorats¹⁾

1 g Diphenylchinomethan wird in wenig heißem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten fügt man zu dieser Lösung 3 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure und überläßt das Reaktionsgemisch im Vakuum neben Natronkalk der Kristallisation. Es bilden sich bald rote Kristalle, welche nach dem Trocknen auf Ton

¹⁾ Dieses Perchlorat ist bereits von P. Pfeiffer und Monti dargestellt worden, doch sind die betreffenden Versuche noch unveröffentlicht.

im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd grünen und blauen Oberflächenglanz zeigen. Beim Verreiben auf Ton erhält man ein orangefarbiges Pulver. Schmelzpunkt 215-216°C.

17. Perchlorat des p-Methoxytriphenylcarbinols.



a) *Darstellung des Carbinols.*¹⁾

b) *Darstellung des Perchlorats.*

Zu einer Eisessiglösung von 2 g p-Methoxytriphenylcarbinol (1 Mol) fügt man 1,5 g 70-prozentiger Ueberchlorsäure (1½ Mol) und stellt das Reaktionsgemisch über Natronkalk im Vakuum zur Kristallisation auf. Nach Verlauf von einigen Stunden haben sich orangefarbige feine Kristalle abgeschieden, welche mit wenig Eisessig gewaschen und auf Ton im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

c) *Analyse:*

0,2455 g Substanz gaben 0,0973 g Ag Cl.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ O ₅ Cl:	Gefunden:
Chlor:	9,52 %	9,80 %

Es wurde noch versucht eine Additionsverbindung von p-Methoxytriphenylmethylchlorid und Zinntetrachlorid herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde p-Methoxytriphenylmethylchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst. In diese Lösung wurden 2 Mole wasserfreies Zinntetrachlorid eingetragen; dann wurde das Ganze im Vakuum neben Natronkalk

¹⁾ Siehe Seite 105.

eingedunstet. Aus der orangeroten Lösung hinterblieb ein gleichfarbiges, dickes Oel, welches nicht kristallisierte. Nun wurde der Versuch in der gleichen Weise mit p-Methoxytriphenylcarbinol als Ausgangsmaterial wiederholt. Auch in diesem Falle konnte aus der orangeroten Lösung beim Verdunsten keine Kristallisation erhalten werden. Es hinterblieb wieder ein rotes, dickflüssiges Oel. Auch bei Verwendung von trockenem Benzol als Lösungsmittel gelang die Darstellung einer kristallisierten Additionsverbindung nicht.

Farbenreaktionen.

	Dicinnamyliden- acetone	Cinnamylidenbenzal- acetone	Diphenylchino- methane
konz. Schwefel- säure	undurchsichtig blau-violett	undurchsichtig carmin-rot	orange-farbig
Eisessig und Ueberchlorsäure	undurchsichtig carmin-rot ohne Ueberchlor- säure grünstichig- gelb	undurchsichtig blut-rot ohne Ueberchlor- säure grünstichig- gelb	orange-gelb ohne Ueberchlor- säure grün- stichig-gelb
Eisessig und Schwefelsäure	undurchsichtig carmin-rot	undurchsichtig blut-rot	orange-gelb

Diese Farbenreaktionen wurden mit je 0,01 g Substanz und $\frac{1}{2}$ ccm Schwefelsäure resp. 70-prozentiger Ueberchlorsäure ausgeführt. Vom Eisessig wurden 2 ccm angewandt.

**Farbenvergleiche H_2SO_4 -haltiger und $HClO_4$ -haltiger
Eisessiglösungen.**

Keton	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure
Benzophenon	blaß rötlich	farblos
p-Methoxybenzophenon	blaß gelb (Stich ins rötliche)	blaß gelb (Stich ins rötliche)
Benzalacetophenon	grüngelb	grüngelb
Benzal-p-methoxyacetophenon	tief grünstichig gelb	tief grünstichig gelb
p-Methoxybenzalacetophenon	gelborange	gelborange
Dibenzalacetone	orangestichig gelb	orangestichig gelb
p-Methoxy-dibenzalacetone	blutrot	blutrot
p, p'-Dimethoxy-dibenzalacetone	bordeauxrot (undurchsichtig)	bordeauxrot (undurchsichtig)
m, m'-Dimethoxy-dibenzalacetone	rotorange	rotorange
o, o'-Dimethoxy-dibenzalacetone	blutrot	blutrot
Cinnamylidenacetophenon	gelborange	gelborange
Cinnamylidenbenzalacetone	satt blutrot	satt blutrot
p-Methoxy-cinnamylidenbenzalacetone	rotstichig violett	rotstichig violett
m-Methoxy-cinnamylidenbenzalacetone	satt blutrot	satt blutrot
p, p'-Dimethoxy-cinnamylidenbenzalacetone	blauviolett	blauviolett
Dicinnamylidenacetone	violettstichig rot (undurchsichtig)	violettstichig rot (undurchsichtig)
p, p'-Dimethoxy-dicinnamylidenacetone	indigoblau	indigoblau
Fuchson (Diphenylchinomethan)	orange (Lösung des Grundkörpers gelb)	orange (Lösung des Grundkörpers gelb)
p-Methoxy-triphenylcarbinol	gelbstichig orange	gelbstichig orange

Diese Farbenvergleiche wurden so ausgeführt, daß je 0,01 g Keton in 1 cm Eisessig gelöst und die Lösung mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure resp. 4 Tropfen 70-prozentiger Ueberchlorsäure versetzt wurde.

Farbenvergleiche fester¹⁾ Perchlorate.

Perchlorate	Farbe
Benzophenon-perchlorat ¹⁾	weiß mit gelbem Stich
p-Methoxybenzophenon-perchlorat	schmutzig gelbbraun
Benzalacetophenon-perchlorat	reingelb
Benzal-p-methoxyacetophenon-perchlorat	orange gelb
p-Methoxy-benzalacetophenon-perchlorat	orangerot mit blauem Oberflächenglanze
Dibenzalacetone-perchlorat ¹⁾	orange mit schwach blauem Oberflächenglanze
p-Methoxy-dibenzalacetone-perchlorat	violett mit stark blauem Oberflächenglanze
p,p'-Dimethoxy-dibenzalacetone-perchlorat	violettschwarz mit grünem Oberflächenglanze
m,m'-Dimethoxy-dibenzalacetone-perchlorat ²⁾	braunrot
o,o'-Dimethoxy-dibenzalacetone-perchlorat	Farbe wie Fuchsinkristalle
Cinnamylidenacetophenon-perchlorat ²⁾	braunviolett mit grünem Oberflächenglanze
Cinnamylidenbenzalacetone-perchlorat	bordeauxfarbig mit schwach grünem Oberflächenglanze
p-Methoxycinnamylidenbenzalacetone-perchlorat	stahlblau mit schwach grünem Oberflächenglanze
m-Methoxycinnamylidenbenzalacetone-perchlorat	violettschwarz mit grünem Oberflächenglanze
p,p'-Dimethoxy-cinnamylidenbenzalacetone-perchlorat	blauviolett mit grünem Oberflächenglanze
Dicinnamylidenacetone-perchlorat ²⁾	blauviolett mit intensiv blauem Oberflächenglanze
p,p'-Dimethoxy-dicinnamylidenbenzalacetone-perchlorat ²⁾	indigoblau mit grünem Oberflächenglanze
Diphenyl-chinonmethan (Fuchson)-perchlorat	rot mit grünem und blauem Oberflächenglanze
p-Methoxy-triphenyl-carbinol-perchlorat	orangefarbig

Die mit ¹⁾ bezeichneten Perchlorate sind von K. A. Hofmann (B. 42, 4857 und 43, 178) beschrieben worden.

Die mit ²⁾ bezeichneten Perchlorate sind von mir hergestellt, aber nicht analysiert worden. Die zu Grunde liegenden Ketone wurden mir teilweise in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Dr. P. Pfeiffer zur Verfügung gestellt, dem ich auch hier noch ganz besonders danken möchte.

Curriculum Vitae.

Ich, Heinrich Mully, wurde am 6. Januar 1889 als einziger Sohn des Großindustriellen Heinrich Mully in Wien (Nieder-Oesterreich) geboren. Den Unterricht der Volksschule erhielt ich in meinem Vaterhause. Hierauf besuchte ich das k. k. Landes Real- und Obergymnasium in Baden bei Wien und in Stockerau (N. Oest.). Nach Absolvierung der ersten vier Klassen des Untergymnasiums im Jahre 1903, widmete ich mich dem Studium der techn. Chemie an der k. k. höheren Staatsgewerbeschule in Bielitz (Oester.-Schles.), wo ich mich für Färberei und Zeugdruck spezialisierte und im Jahre 1907 das Zeugnis der Reife erhielt. In demselben Jahre bezog ich die Universität Zürich und blieb zwei Semester immatrikuliert. Im Oktober 1908 bestand ich die Aufnahmeprüfung an der Eidgenössischen Polytechnischen Schule, im Frühjahr 1910 legte ich den ersten Teil und im Herbst den zweiten Teil der Vordiplomsprüfung an der chemisch-technischen Abteilung dieser Anstalt mit Erfolg ab und erwarb im Frühjahr 1912 das Diplom als technischer Chemiker. Das folgende Sommersemester arbeitete ich noch unter Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Willstätter an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und übersiedelte im Herbst 1912 an die Universität Zürich, wo ich unter der Anweisung von Herrn Professor Dr. Paul Pfeiffer bis zum Frühjahr 1915 (mit einer halbjährigen, durch Krankheit verursachten Unterbrechung) mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt war.
