

344. P. Pfeiffer: Zur Kenntnis der Farblacke. I.

[Experimentell bearbeitet von Z. Goldberg und J. Kuntner.]

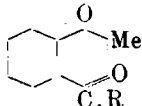
(Eingegangen am 12. August 1911.)

Bekanntlich sind im allgemeinen solche Oxyketone und Oxychinone Beizenfarbstoffe, geben also mit Metallhydroxyden salzartige, auf der Textilfaser haftende Verbindungen, sogenannte Farblacke, welche eine Hydroxylgruppe in *ortho*-Stellung zur Carbonylgruppe enthalten¹⁾.

Eine theoretische Deutung dieser und verwandter Beizenregeln verdanken wir Tschugaeff²⁾ und Werner³⁾. Sie betrachten die Farblacke als innere Komplexsalze, indem sie annehmen, daß in einer solchen Verbindung das Metallatom gleichzeitig valenzartig und koordinativ an den organischen Rest gebunden ist. Besonders Werner hat ausführlich gezeigt, daß die wichtigsten Eigenschaften der Farblacke mit dieser Theorie in gutem Einklang stehen, und daß sich auf Grund derselben mit Erfolg neue Klassen von Beizenfarbstoffen ableiten lassen.

Die vorliegende Mitteilung über Farblacke schließt sich eng an die vor kurzem von mir veröffentlichten Arbeiten über Halochromie-Erscheinungen⁴⁾ an. Ich habe mich vor allem bemüht, Farblacke und farblackähnliche Substanzen, von denen ja bisher nur wenige isoliert worden sind, in chemisch reinem Zustand zu erhalten, um so die Zusammensetzung dieser Verbindungen kennen zu lernen und zu sehen, ob auch bei ihnen die Gesetzmäßigkeiten der Halochromie-Erscheinungen Gültigkeit haben.

Es ist mir nun gelungen, Zinnverbindungen der Oxyketone und Oxychinone darzustellen, welche den Farblacken in ihrer Konstitution sehr nahe stehen; sie enthalten die ein- resp. zweiwertigen Radikale $\cdot\text{OSnCl}_2$ und $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{SnCl}_2$, deren Zinnatome, entsprechend der Tschugaeff-Wernerschen Theorie, koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden sind; ihr allgemeines Konstitutionsschema läßt

sich durch die Formel  wiedergeben.

¹⁾ v. Kostanecki, B. 20, 3146 [1887]; 22, 1347 [1889]; Möhlau und Steimmig, Z. f. Farben- und Textilchemie 3, 358 [1904].

²⁾ J. pr. [2] 75, 88 [1907]. ³⁾ B. 31, 1062 [1908].

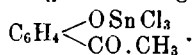
⁴⁾ A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

Von diesen Verbindungen¹⁾ leiten sich die eigentlichen Farblacke der Zinnreihe durch Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen ab; über einen solchen chlorfreien Körper soll weiter unten kurz berichtet werden.

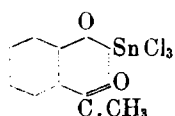
Bemerkt sei noch, daß der Bildung der Zinnlacke²⁾, die ja Substitutionsprodukte darstellen, die Bildung reiner Additionsverbindungen vorausgeht, eine Tatsache, welche gerade bei der augenblicklichen Diskussion über das Problem der Waldenschen Umkehrung von gewissem Interesse ist.

Als erstes Oxyketon wurde das *o*-Oxy-acetophenon auf seine Lackbildung hin untersucht. Während nun Acetophenon mit Zinntetrachlorid das normale Additionsprodukt $\text{Cl}_4\text{Sn} \left(\dots \text{O} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right) \right)_2$

gibt, erhält man aus seinem *o*-Oxyderivat mit demselben Reagens, unter den gleichen Bedingungen — in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur — ein etwa monomolekulares Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt³⁾. Erwärmt man die beiden Komponenten in Benzollösung miteinander, so verschwindet die primäre Anlagerungsverbindung ganz, und es resultiert das reine Substitutionsprodukt



Diese zinnhaltige Verbindung ist als inneres Komplexsalz der Formel:



aufzufassen, indem wir annehmen, daß das Zinnatom

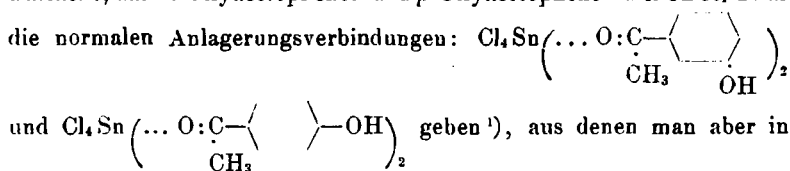
koordinativ an das Carbonylsauerstoffatom gebunden ist. Für diese Ansicht spricht zunächst, daß die Carbonylverbindungen der verschiedensten Art ganz allgemein die Tendenz haben, sich koordinativ mit Zinnhalogeniden zu vereinigen; das gilt vor allem auch für das Acetophenon, den Grundkörper des *o*-Oxyketons. Ferner ist zu betonen, daß sich unser Substitutionsprodukt durch Salzsäure-Abspaltung aus einer primären Anlagerungsverbindung bildet, in der schon

¹⁾ Und zwar zum Teil von anhydrischen, zum Teil von Hydrat-Formen.

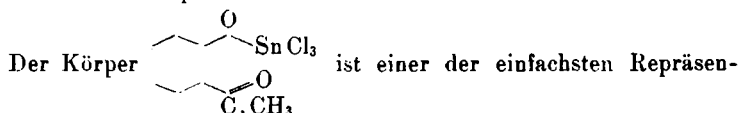
²⁾ Es sollen hier der Einfachheit halber auch die chlorhaltigen Zinnsubstitutionsprodukte als Zinnlacke bezeichnet werden.

³⁾ Wie ich vor einiger Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Pros gefunden habe (s. dessen Dissertation, Zürich 1910), geben Salicylsäuremethyl- und -äthyl-ester mit Zinntetrachlorid ebenfalls leicht Substitutionsprodukte. Diese Verbindungen finden sich auch in der mir von Hrn. Rosenheim freundlichst übersandten Dissertation seines Mitarbeiters Aron (Berlin 1903) beschrieben, die uns leider unbekannt geblieben war.

Carbonylsauerstoffatom und Zinnatom koordinativ miteinander verknüpft sind. Der beste Beweis aber für unsere Anschauung ist die Tatsache, daß *m*-Oxyacetophenon und *p*-Oxyacetophenon mit SnCl_4 zwar die normalen Anlagerungsverbindungen:

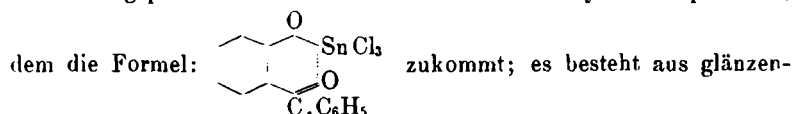


siedender Benzollösung, also unter den gleichen Bedingungen, unter denen die SnCl_4 -Verbindung des *o*-Oxyacetophenons entsteht, keinen Chlorwasserstoff abspalten kann.



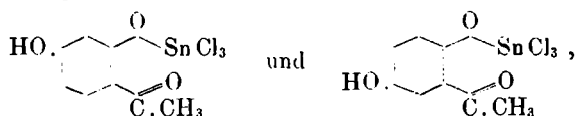
tantan farblackähnlicher Substanzen; auf seinen Konstitutionstypus lassen sich zahlreiche Farblacke beziehen. Er bildet kleine, schwachgelbliche Kryställchen, die sich durch relativ große Beständigkeit und Schwerlöslichkeit in vielen Lösungsmitteln auszeichnen.

Nah verwandt mit der *o*-Oxyacetophenon-Verbindung ist das Einwirkungsprodukt von Zinntetrachlorid auf *o*-Oxy-benzophenon,



den, hellgelben Blättchen, die mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol krystallisieren.

Als Oxyderivate unseres Grundsystems sind die Zinnverbindungen des Resacetophenons und Chinacetophenons,



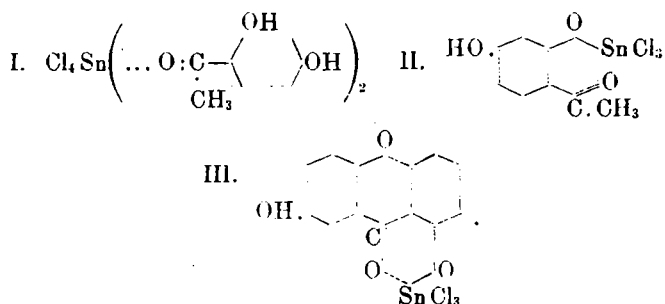
zu betrachten, von denen die erstere hellgelbe, durchsichtige, glänzende, kompakte Krystalle, die letztere tiefgelbe, glänzende, mehr oder weniger gut ausgebildete Prismen bildet.

Daß wir bei beiden Körpern, entsprechend der angewandten Formulierung, innere Komplexsalze mit substituierter orthoständiger und nicht etwa meta- resp. paraständiger Hydroxylgruppe vor uns haben, folgt aus der oben erwähnten Tatsache, daß *m*- und *p*-Oxyacetophenon unter den hier allgemein angewandten Bedingungen überhaupt keine Substitutionsprodukte geben.

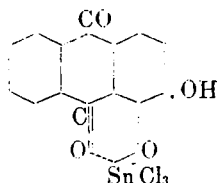
¹⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 141 [1911].

Beim Resacetophenon ließ sich wiederum zeigen, daß der Farblackbildung die Bildung reiner Additionsverbindungen vorausgeht; es konnte als primäres Reaktionsprodukt des Ketons mit Zinntetrachlorid die Verbindung I isoliert werden¹⁾; dieselbe geht in zweiter Phase (beim Erwärmen) in das Substitutionsprodukt II über.

Leicht zugänglich ist auch die Zinnverbindung des Euxanthons. Sie ist orangegelb gefärbt und entspricht der Formel III.



Den aromatischen Dioxyketonen schließen sich in Bezug auf Farblackbildung die Dioxychinone an, von denen bisher am eingehendsten das Alizarin untersucht wurde. Läßt man wasserfreies Zinntetrachlorid auf eine heiße Aufschlammung von Alizarin in absolutem Benzol einwirken, so bildet sich primär eine grünstichig braune Lösung, aus der sich beim Erwärmen allmählich ein schön violett-schwarzes Pulver absetzt. Dasselbe erweist sich nach der Analyse als ein Monosubstitutionsprodukt des Alizarins, dem wir die Formel:



zuschreiben müssen.

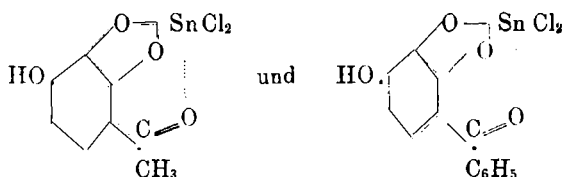
Wie die violett-schwarze Farbe unserer Verbindung zeigt, liegt hier der Fall einer ausgesprochenen intramolekularen Halochromie-Erscheinung vor. Ein wesentlicher Anteil an der Entstehung der Farbe kommt der zur koordinativ an das Zinnatom gebundenen Carbonylgruppe metaständigen Hydroxylgruppe zu, denn die Zinnverbindung des *o*-Oxyanthrachinons ist nur rot gefärbt. Diese Beobachtung, daß die metaständige Hydroxylgruppe eine stark auxochrome Wirkung ausübt, steht in Übereinstimmung mit den Resultaten, die

¹⁾ Allerdings nicht frei von Substitutionsprodukt.

bei der Untersuchung der Halochromie-Erscheinungen der Oxyketone und Oxyaldehyde¹⁾ erhalten worden sind.

An der Luft nimmt die Alizarin-Verbindung schnell Wasser auf und geht so in ein Hydrat über, dessen Farbe gelborange ist²⁾. Von einem solchen orangefarbenen Hydrat leitet sich durch Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen der eigentliche Zinnlack des Alizarins ab. Es ist gelungen, ihn in fast vollständig chlorfreiem Zustand (0.2 % Chlor-Gehalt) durch vorsichtige Hydrolyse der chlorhaltigen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur als leuchtend orangefarbenes Pulver zu erhalten. Hierüber, wie auch über die farbtechnischen Eigenschaften des Lackes soll demnächst berichtet werden.

An dieser Stelle möge noch kurz auf die Zinnverbindungen zweier Trioxyketone, des Gallacetophenons und Gallobenzophenons (Alizaringelb C und A), eingegangen werden. Sie erweisen sich nach der Analyse als Disubstitutionsprodukte der Ketone, denen die Formeln:



zukommen. Die Verbindung des Gallacetophenons ist tiefgelb gefärbt, die des Gallobenzophenons schön orangefarben. Beide Körper addieren Benzol, ohne daß aber ihre Farbe hierdurch wesentlich verändert wird.

Experimentelles³⁾.

1. Zinnverbindung des *o*-Oxyacetophenons, $C_6H_4(O-SnCl_3)(CO.CH_3)$.

Das *o*-Oxyacetophenon wurde nach der Vorschrift von Fries und Zahn⁴⁾ durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenol-

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 99 [1911].

²⁾ Hydratbildung scheint ganz allgemein die Farbtiefe der Verbindungen der Ketone und Aldehyde mit Säuren und Metallsalzen herabzusetzen. Über einen Erklärungsversuch dieser Erscheinung s. P. Pfeiffer, l. c. 117. Daß auch bei rein organischen Ketonen Hydratbildung hypsochrom wirkt, ist ja bekannt.

³⁾ Über den Anteil der beiden Mitarbeiter an den einzelnen experimentellen Daten s. ihre Dissertationen. Über die Verbindungen der Anthrachinonreihe soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden.

⁴⁾ B. 43, 215 [1910].

acetat erhalten. — Zur Darstellung des Zinnlacks gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. *o*-Oxyacetophenon in absolutem Benzol 2 Mol. wasserfreies Zinntetrachlorid und erwärmt dann auf dem Wasserbade unter Abschluß von Feuchtigkeit ca. 2—3 Stunden lang zum Sieden. Zunächst bildet sich beim Zusammengeben der Komponenten eine krystallinische, gelbliche Fällung (Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt), die sich beim Erwärmen wieder auflöst; aus der klar gewordenen Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich der Zinnlack in Form schwach gelblicher Kryställchen aus; sie werden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper schmilzt bei ca. 238°. Er ist kaum löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton; ebenso löst er sich nur wenig in kaltem Alkohol und Eisessig; kocht man ihn aber einige Zeit lang mit den letzteren Reagenzien, so tritt Lösung ein (wahrscheinlich unter Zersetzung). Schüttelt man die Krystalle mit Wasser, so behalten sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit; kocht man mit Wasser, so erfolgt Zersetzung. Beim schwachen Erwärmen mit wäßriger Natronlauge bildet sich eine schön gelbe Lösung.

1. 0.1494 g Sbst.: 0.1793 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 0.0536 g SnO₂. —
2. 0.2729 g Sbst.: 0.1129 g SnO₂, 0.3199 g AgCl. — 3. 0.3550 g Sbst.:
0.1484 g SnO₂, 0.4273 g AgCl.

Ber. Sn 33.18,

Cl 29.67.

Gef. » 33.01, 32.60, 32.94, » 29.54, 29.98, 29.76.

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Darstellung des Zinnlacks als Zwischenphase ein Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt. Auch bei guter Kühlung gelang es nicht, die primäre Additionsverbindung in reiner Form zu fassen. Die Analyse eines bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Produktes gab folgende Daten:

0.1728 g Sbst.: 0.0570 g SnO₂, 0.1934 g AgCl.

Gef. Sn 25.99, Cl 27.67. Sn:Cl = 1:3.57.

2. Zinnverbindung des *o*-Oxy-benzophenons¹⁾,
C₆H₄(O Sn Cl₃)(CO . C₆H₅), $\frac{1}{2}$ C₆H₆.

Das zur Darstellung des Zinnlacks verwendete *o*-Oxybenzophenon bildete hellgelbe, flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 40°. — Man gibt zu einer heißen Lösung von 0.3 g *o*-Oxybenzophenon in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0.6 g wasserfreiem Zinntetrachlorid und erhitzt dann die klare, gelbe Flüssigkeit ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Abschluß von Feuchtigkeit zum Sieden.

¹⁾ Nach Versuchen von P. Monti.

Es scheiden sich bald schöne, hellgelbe, glänzende Blättchen aus, die mit Benzol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden.

Der Körper ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Benzol, gut löslich mit hellgelber Farbe in kaltem Chloroform. In kaltem Alkohol und kaltem Eisessig löst er sich kaum; hingegen geht er beim Erwärmen mit diesen Reagenzien bald in Lösung (wohl unter Zersetzung). Er läßt sich mit Wasser schütteln und auch kurze Zeit erwärmen, ohne daß eine äußerlich erkennbare Veränderung eintritt; kocht man ihn aber einige Minuten lang mit Wasser, so erfolgt völlige Zersetzung. Der Schmelzpunkt des Lacks liegt bei ca. 250°; er schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit.

0.1052 g Sbst.: 0.0340 g SnO₂, 0.0966 g AgCl.

Ber. Sn 25.79, Cl 22.86.

Gef. » 25.47, » 22.70.

3. Zinnverbindung des Resacetophenons,



Löst man 1 Mol. Resacetophenon unter schwachem Erwärmen in absolutem Benzol und gibt dann eine Benzollösung von 1.5 Mol. Zinntetrachlorid hinzu, so scheidet sich sofort die Verbindung SnCl₄, 2C₆H₃(OH)₂(CO·CH₃) aus. Erhitzt man nun das Ganze auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so geht das primäre Additionsprodukt wieder in Lösung, und es entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich allmählich der Zinnlack in Form schöner, hellgelber, durchsichtiger, glänzender, kompakter Krystalle absetzt. Man wäscht sie mit Benzol und trocknet sie auf Ton neben Chlorcalcium.

Der Körper ist löslich in Pyridin (fast farblos), aber unlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. Kalter Alkohol und kalter Eisessig verändern ihn beim Schütteln nicht; erwärmt man ihn mit diesen Reagenzien, so tritt langsam Lösung ein. Durch siedendes Wasser wird der Körper allmählich zersetzt. Er besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 235° beginnt er zu einer tiefroten Flüssigkeit zu schmelzen, bei ca. 248° ist der größte Teil der Schmelze zusammengeflossen.

Analyse: Die Analysen 1 und 2 beziehen sich auf zwei Substanzproben, die neben Chlorcalcium getrocknet worden sind; die absoluten Zahlenwerte für Sn und Cl sind etwas zu niedrig; die Substanzprobe 3 ist vor der Analyse bei 100—110° zur Gewichtskonstanz erhitzt worden.

1. 0.3010 g Sbst.: 0.1179 g SnO₂. — 2. 0.2497 g Sbst.: 0.0971 g SnO₂, 0.2834 g AgCl. — 3. 0.2156 g Sbst.: 0.0850 g SnO₂, 0.2492 g AgCl.

Ber. Sn 31.61, Cl 28.28.

Gef. » 30.87, 30.65, 31.07, » 28.06, 28.58.

Es sei hier noch die Analyse eines primären Einwirkungsproduktes von Zinntetrachlorid auf Resacetophenon mitgeteilt; wie die Analysendaten zeigen, liegt die Anlagerungsverbindung $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{COCH}_3$ vor, der aber erhebliche Mengen des Substitutionsproduktes beigemischt sind (die Substanz war vor der Analyse 24 Stunden lang neben Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden.)

0.0806 g Subst.: 0.0226 g SnO_2 , 0.0779 g AgCl .

Ber. Sn 21.06, Cl 25.13.

Gef. » 22.10, » 23.90.

4. Zinnverbindung des Chinacetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OSnCl}_3)(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$.

Man löst 1 Mol. Chinacetophenon, welches durch Sublimation gereinigt worden ist, in viel heißem, absolutem Benzol (es ist relativ schwer löslich) und gibt eine Benzollösung von 1.5 Mol. Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht zunächst eine klare, tiefgelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad (unter Feuchtigkeitsabschluß) schön glänzende, mehr oder weniger gut ausgebildete, tiefgelbe, prismatische Krystalle abscheiden; sie werden mit etwas Benzol gewaschen und neben Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Farbe des Zinnlacks ist tiefer gelb als die des Chinacetophenons. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Er ist leicht löslich in Pyridin; die Farbe der Lösung ist orangestichig gelb. In siedendem Benzol löst er sich etwas mit gelbstichiger Farbe, in Alkohol und Eisessig löst er sich gut (Lösungsfarbe hellgelb). Beim Schütteln mit Wasser tritt in einigen Minuten keine Veränderung ein; kocht man mit Wasser, so scheidet sich Zinnsäure ab.

Analyse. Die Analysendaten 1 und 2, die etwas zu niedrig sind, beziehen sich auf zwei Substanzproben, die neben Phosphorpentoxyd getrocknet worden sind. Substanzprobe 3 ist vor der Analyse einige Stunden lang auf 100—110° erhitzt worden.

1. 0.2238 g Subst.: 0.0878 g SnO_2 . — 2. 0.2022 g Subst.: 0.0788 g SnO_2 .
— 0.0911 g Subst.: 0.1008 g AgCl . — 3. 0.1732 g Subst.: 0.0687 g SnO_2 . —
0.2974 g Subst.: 0.3360 g AgCl .

Ber. Sn 31.61, Cl 28.28.

Gef. » 30.92, 30.72, 31.26, » 27.36, 27.94.

5. Zinnverbindung des Euxanthons (Formel III, S. 2656).

Man löst 1 Mol. reines, aus Benzol umkrystallisiertes Euxanthon (Schmp. 237—238°) in heißem, absolutem Benzol und gibt eine Benzollösung von 2 Mol. Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht eine klare, orangegelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen auf dem Wasser-

bad (unter Feuchtigkeitsabschluß) allmählich kleine, orangegelbe Kryställchen abscheiden. Nach ca. 2 Stunden gießt man die Flüssigkeit ab, kocht die Kryställchen mit etwas Benzol aus und trocknet sie auf Ton neben Phosphorpentoxyd.

Der Körper löst sich mit schön orangegelber Farbe in Pyridin, in Benzol ist er, auch beim Kochen, kaum löslich; mit Alkohol gibt er beim Schütteln allmählich eine tiefgelbe Lösung. Schüttelt man ihn mit Wasser, so tritt, in einigen Minuten wenigstens, keine sichtbare Veränderung ein; beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich. Erhitzt man den Körper auf höhere Temperatur, so färbt er sich zunächst rot, dann geht er in eine schwarze, teerige Masse über.

Analyse. Die Analyse bezieht sich auf eine bei 100—110° getrocknete Substanzprobe; die exsiccatorrockne Substanz verliert bei dieser Temperatur etwa 0.9% an Gewicht.

0.1173 g Sbst.: 0.0385 g SnO₂. — 0.1517 g Sbst.: 0.1448 g AgCl.

Ber. Sn 26.30, Cl 23.53.

Gef. » 25.87, » 23.62.

6. Zinnverbindung des Gallacetophenons, C₆H₂(OH)(O₂SnCl₂)(CO.CH₃).

Man löst 0.4 g reines Gallacetophenon (schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 168—168.5°) in heißem Benzol und gibt zu der heißen Lösung eine Benzollösung von 0.8 g Zinntetrachlorid. Es entsteht eine schön orangegelbe, klare Flüssigkeit, die man auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß ca. 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man das ausgeschiedene gelbe Pulver ab, wäscht es schnell mit absolutem Benzol und trocknet es auf Ton neben Chlorcalcium.

Der Körper bildet ein einheitlich aussehendes, tiefgelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Er ist kaum löslich in kaltem und heißem Benzol und Chloroform. In Pyridin löst er sich gut mit orangegelber Farbe; in absolutem Alkohol ist er mit bräunlich-gelber Farbe löslich. Behandelt man den Körper mit ganz wenig Wasser, so geht er primär mit braungelber Farbe in Lösung; nach wenigen Sekunden erstarrt dann die Flüssigkeit zu kleinen, gelbstichig-grauweißen, glänzenden Blättchen, in denen wohl ein Hydrat der Zinnverbindung vorliegt. Gibt man den Körper in viel Wasser, so verwandelt er sich fast momentan in ein grauweißes Pulver.

0.1040 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0442 g SnO₂. — 0.1870 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

Ber. Sn 33.43, Cl 19.94.

Gef. » 33.49, » 19.46.

Sn : Cl = 1 : 1.95.

Das in einer Benzol-Atmosphäre neben Chlorcalcium aufbewahrte Produkt hat einen Benzolgehalt von stark 1 Molekül.

7. Zinnverbindung des Gallobenzophenons,
 $C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO C_6H_5)$.

Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. bei 100° getrocknetem, wasserfreiem Gallobenzophenon (Schmp. 140°) in heißem, absolutem Benzol eine Benzollösung von 2 Mol. Zinntetrachlorid und erwärmt nun das Ganze ca. 3 Stunden lang bei Luftabschluß auf dem Wasserbad zum Sieden. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht zunächst eine Trübung, die bald verschwindet; aus der klar gewordenen, orangefarbenen Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich ein orangefarbener Niederschlag aus. Man filtriert ihn heiß ab, wäscht ihn gut mit Benzol und trocknet ihn auf Tou neben Chlorcalcium.

Der Körper bildet ein schön orangefarbenes, durchaus einheitliches Pulver, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zunächst rot färbt und sich dann zu einer schwarzen, teerigen Masse zersetzt. Er ist mit orangegelber Farbe gut löslich in Pyridin; versetzt man die Pyridinlösung mit Wasser, so entsteht eine schön gelbe Fällung. In Benzol löst sich der Körper kaum, beim Schütteln mit Alkohol geht er allmählich mit tiefgelber Farbe in Lösung. Wasser verändert ihn bei gewöhnlicher Temperatur, wenigstens in einigen Minuten, nicht; beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Der aus der Benzollösung frisch abgeschiedene Körper ist stark benzolhaltig; trocknet man ihn bei ca. 110°, so verliert er den größten Teil seines Benzolgehalts; immerhin bleiben, wie die Analysen zeigen, noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol zurück.

Substanzprobe I. 0.1504 g Sbst. (bei 100—110° getrocknet): 0.0961 g AgCl. — 0.1188 g Sbst.: 0.0392 g SnO₂.

Gef. Sn 26.00, Cl 15.80. Sn:Cl = 1:2.03.

Substanzprobe II. 0.1060 g Sbst. (bei 100—110° getrocknet): 0.0364 g SnO₂. — 0.1712 g Sbst.: 0.1140 g AgCl.

Gef. Sn 27.06, Cl 16.47. Sn:Cl = 1:2.04.

$C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO.C_6H_5)$, $\frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. Sn 26.04, Cl 15.56.

$C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO.C_6H_5)$, $\frac{1}{4}C_6H_6$. » » 27.20, » 16.23.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, im August 1911.