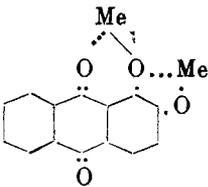


70. R. Scholl: Über die Konstitution der Oxy- und Hydroxyl-  
amino-anthrachinone in ihren Salzen.  
zugleich Entgegnung an O. Baudisch.

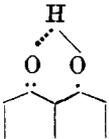
(Eingegangen am 24. Januar 1919.)

Im letzten, mir zugegangenen Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> glaubt O. Baudisch einen Prioritätsanspruch auf die zum ersten Male in einer Untersuchung von mir und Zinke<sup>2)</sup> über die oxydative Aufspaltung des Alizarins mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Oxy-naphthochinono-vinyl-glyoxylsäure aufgestellte Formulierung der



Alizarinsalze (s. nebensteh. Formel) geltend machen zu sollen, der den Eindruck erwecken muß, als ob Baudisch diese Formulierung ein Jahr vor uns in einem in der Zeitschrift für angewandte Chemie<sup>3)</sup> erschienenen »Zur Theorie der Farblacke« überschriebenen Aufsätze über substituierte Nitroso-arylhydroxylamine und

Oxy-azo-farbstoffe veröffentlicht habe. Das steht mit den Tatsachen in grellem Widerspruch. Die dort von Baudisch zum Schluß gemachte — übrigens im Zentralblatt-Referate<sup>4)</sup> nicht wiedergegebene — Bemerkung, es sei »nicht ausgeschlossen, daß auch bei den Farbstoffen der Anthrachinonreihe das salzbildende *meta*-ständige Hydroxyl mit der innerkomplexbildenden Gruppe:



noch einen besonderen, die komplexbildende Kraft verstärkenden Einfluß ausübt«, sagt über die besondere Art dieses Einflusses gar nichts aus und kann um so weniger im Sinne der Formel von mir und Zinke mit dem ihr eigenartigen, von uns eingehend begründeten

inneren Komplexring zwischen den Metalloxylen gedeutet werden, als Baudisch bei keiner seiner vorangegangenen Betrachtungen über den Einfluß von Hydroxylen auf innerkomplexbildende Gruppen andere Nebervalenzbindungen des Wasserstoffs bzw. Metalls als an doppelt gebundene Elementaratome annimmt. Daher hätte auch für mich kaum eine Veranlassung vorgelegen, die Bemerkung von Baudisch zu berücksichtigen, wenn sie mir bekannt gewesen wäre.

Falls Baudisch mit seiner Darstellung nur zum Ausdruck bringen wollte, daß in einer von ihm seinerzeit an die Redaktion der Berichte eingesandten Abhandlung die in der Arbeit von mir und Zinke aufgestellte Formel ursprünglich enthalten gewesen, aber in-

<sup>1)</sup> B. 52, 146 [1919].    <sup>2)</sup> B. 51, 1419 [1918].

<sup>3)</sup> Z. Ang. 30, 133 [1917].    <sup>4)</sup> C. 1917, II. 337.

folge der verlangten Kürzung nicht mit veröffentlicht worden sei, dann begibt er sich erst recht auf einen Boden, der für die Geltendmachung von Prioritätsansprüchen nicht anerkannt wird.

Im Folgenden möge eine Beobachtung mitgeteilt werden, die gegen die zwar als überflüssig gekennzeichnete, aber bisher nicht widerlegte Auffassung<sup>1)</sup> ins Feld geführt werden kann, wonach die Salzbildung der Oxy-anthrachinone mit Metall- und Ammonium-hydroxyden auf die Entstehung chinoider Formen zurückzuführen wäre.

Diese Beobachtung betrifft das Verhalten des 1-Hydroxylamino-anthrachinons gegen Natriumäthylat.

Die an sich braungelben bis braunroten Hydroxylamino-anthrachinone<sup>2)</sup> geben bekanntlich durch grüne bis blaue Farbe ausgezeichnete Lösungen in Alkalilauge und können in bezug auf diesen die Salzbildung begleitenden Farbenwechsel den Oxy-anthrachinonen an die Seite gestellt werden. Auch für sie müßten daher in diesen Salzen, worauf schon früher hingewiesen wurde<sup>3)</sup>, neben den benzoiden Formeln (I) chinoide Formeln (II) in Betracht gezogen werden, nach denen sie in den Salzen als Oxime der chinoiden Formen der Oxy-anthrachinone anzusprechen wären:



Die Frage hat sich experimentell entscheiden lassen. Nach Formel I würden Hydroxylamino-anthrachinone einbasische Säuren sein, nach Formel II als chinoide Enol-oxime zweibasische Säuren sein und sekundäre Salze zu bilden vermögen.

Der Versuch wurde mit einem sehr schönen Präparate von 1-Hydroxylamino-anthrachinon, das ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. L. Gattermann verdanke, ausgeführt und hat zu Gunsten der benzoiden Formel I entschieden.

0.15 g (1 Mol) 1-Hydroxylamino-anthrachinon wurden mit etwa 2 g wasserfreiem Alkohol fein zerrieben, eine aus 0.035 g (etwas mehr als 2 At.) Natrium und 1 g wasserfreiem Alkohol bereitete Äthylatlösung hinzugefügt, und die dunkelgrüne Lösung in einem mit Stickstoff gefüllten Gefäße stehen gelassen. Das über Nacht ausgeschiedene grüne Salz wurde nach dem Waschen mit wasserfreiem Äther im mit Stickstoff gefüllten Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.12 g.

<sup>1)</sup> Vgl. Scholl und Zinke, B. 51, 1419 [1918].

<sup>2)</sup> R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. 29, 2934 [1896]; L. Wacker, B. 35, 666 [1902]; R. Scholl und F. Eberle, M. 32, 1035 [1911].

<sup>3)</sup> R. Scholl, B. 37, 4439 [1905]; M. 32, 1039 [1911].

0.0932 g Sbst.: 0.0272 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{NNa}$  (261.07). Ber. Na 8.81. Gef. Na 9.45.

Das Salz ist in Äther unlöslich; in Alkohol löst es sich schwer mit grüner, in Wasser leicht mit grünstichig-blauer Farbe. Beim längeren Aufbewahren an der Luft geht es in ein braunes, in Natronlauge unlösliches Pulver über.

Nach diesem Befunde kann auch die chinoide Formulierung der Oxy-anthrachinone in ihren Salzen nicht mehr aufrecht erhalten werden. Auch sie sind dadurch endgültig als benzoid konstituiert, als benzoide innere Komplexsalze gekennzeichnet.

Andererseits müssen dann auch die nunmehr endgültig als benzoid erkannten Salze der Hydroxylamino-anthrachinone mit Rücksicht auf den die Salzbildung begleitenden Farbenwechsels als innere Komplexverbindungen formuliert werden. Ob an dieser Komplexringbildung der an Stickstoff gebundene Wasserstoff oder das an Sauerstoff gebundene Metall beteiligt ist, bleibe zunächst dahingestellt.

## 71. Th. Sabalitschka: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung zu Normalsalz (Neutralsalz) und freier Säure.

(II. Mitteilung<sup>1)</sup>).

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1919.)

Beim Ausäthern der wäßrigen Lösung des sauren Natriumsalzes der *d*-Camphersäure konnten H. Thoms und Runze<sup>2)</sup> die Hälfte der in Lösung vorhandenen Camphersäure in den Äther überführen. Von Thoms und Sabalitschka<sup>1)</sup> wurde dann beobachtet, daß der wäßrigen Lösung auch verschiedener anderer organisch-saurer Salze die Hälfte der Säure durch Ausäthern entzogen werden kann, wobei Normalsalz in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Des weiteren war es Thoms und Sabalitschka gelungen, das saure Kaliumsulfat durch wiederholtes Ausfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol vollkommen in normales (neutrales) Salz überzuführen. Die Ergebnisse dieser Versuche stehen in vollem Einklang mit der Ionen-theorie und der Lehre vom Gleichgewichtszustand, woraus sich die Gegenwart von freier Säure und Normalsalz in der

<sup>1)</sup> Vergl. Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1227 [1917].

<sup>2)</sup> B. 50, 1217 [1917].