

Einmal wurde die Menge des ionisierbaren Jods bestimmt: 0.3842 g Subst., in kaltem Chloroform gelöst und kalt titriert, verbrauchten 9.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung; die Chloroformlösung wurde erschöpfend mit Wasser ausgeschüttelt und darin Jod nach Volhard bestimmt: verbraucht 6.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodan; also ist etwa  $\frac{2}{3}$  des Jods ionogen.

Wird das dimolekulare Benzyl-pyridinium ohne Lösungsmittel in dem Dreihalskolben unter  $H_2$ -Atmosphäre durch Erwärmen auf  $80^\circ$  zersetzt und dann in kaltem Chloroform gelöst, so tritt nun auf Jodzusatz (genau wie mit Luft) kräftige Blaufärbung ein, und in dem isolierten Jodidgemisch ist reichlich Dijodid enthalten.

Die Untersuchung, die auch mit andern hierher gehörigen Verbindungen schon weitere Resultate geliefert hat, wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Halle a. S., am 9. Dezember 1921.

#### 47. Paul Pfeiffer: Chinhydrone der Maleinsäure-anhydrid-Reihe (unter experimenteller Mitarbeit von E. Flater).

(Eingegangen am 26. November 1921.)

In einer vor kurzem mit Th. Böttler<sup>1)</sup> veröffentlichten Mitteilung habe ich gezeigt, daß sich von den Säure-anhydriden vom Typus des Maleinsäure-anhydrids charakteristische chinhydron-artige Verbindungen ableiten, so daß das Maleinsäure-anhydrid, welches in derselben konstitutionellen Beziehung zum Furan steht wie Chinon zum Benzol, chinoiden Charakter besitzt.

Maleinsäure-anhydrid und seine Verwandten geben nämlich mit zahlreichen aromatischen Verbindungen, mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw., mehr oder weniger tieffarbige Lösungen, deren Farben denjenigen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die uns von den Chinhydrone her geläufig sind. Einige der in den Lösungen vorhandenen Additionsprodukte konnten auch im festen, krystallisierten Zustand isoliert werden.

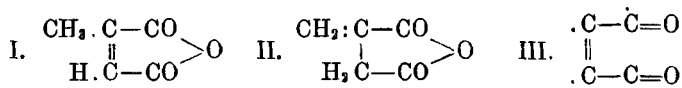
Es war nun von Wichtigkeit, genau festzustellen, inwieweit wir den Typus des Maleinsäure-anhydrids, also auch den des Chinons, verändern dürfen, ohne daß die Fähigkeit zur Bildung chinhydron-artiger Verbindungen verloren geht. Dann war es notwendig, die bisher nur recht geringe Zahl isolierter Chinhydrone der Anhydrid-Reihe erheblich zu vermehren, um so die neue Verbindungsklasse gut charakterisieren zu können. Über die Resultate der nach diesen beiden Richtungen hin durchgeführten Untersuchungen soll im Folgenden be-

<sup>1)</sup> B. 51, 1819 [1918].

richtet werden. Notwendig ist noch ein genauer spektrochemischer Vergleich der neuen Verbindungen mit den Chinhydrone des Chinons und seiner Derivate.

### 1. Die konstitutionellen Voraussetzungen für die Bildung chinhydron-artiger Verbindungen.

Schon in der ersten Mitteilung ist auf den charakteristischen Unterschied im Verhalten von Citraconsäure-anhydrid (I.) und Itaconsäure-anhydrid (II.) gegen *N*-Dimethyl-anilin hingewiesen worden.



Während sich Citraconsäure-anhydrid in Dimethyl-anilin mit schön oranger Farbe löst, gibt das isomere Itaconsäure-anhydrid mit diesem Reagens primär überhaupt keine Farbenreaktion. Daß eine solche bald einsetzt und schließlich auch beim Itaconsäure-anhydrid eine orangefarbene Lösung entsteht, wird durch die Isomerisierung dieser Verbindung zum Citraconsäure-anhydrid bedingt, die durch Dimethyl-anilin stark beschleunigt wird<sup>1)</sup>. Ebenso scharf ist der Reaktionsunterschied der beiden Anhydride gegen Phenol und *o*-Kresol-methyläther. Die Lösungen des Citraconsäure-anhydrids in diesen Reagenzien sind ausgesprochen gelb gefärbt, die mit Phenol tiefgelb, die mit *o*-Kresol-methyläther grünstichig gelb; die entsprechenden Lösungen des Itaconsäure-anhydrids aber sind ganz farblos, auch dann, wenn die Konzentrationen erheblich sind.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Anhydride ist dann leicht verständlich, wenn wir das Charakteristische im »chinoiden« Typus des Maleinsäure-anhydrids und seines Methylderivats in der auch im Chinon vorhandenen Atomgruppierung III. sehen. Diese Atomgruppierung fehlt dem Itaconsäure-anhydrid, daher auch seine Indifferenz gegen Phenole, Phenol-äther und aromatische Amine.

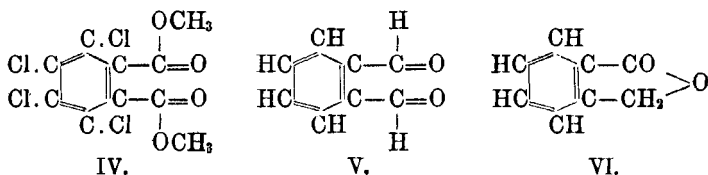
Ob sich die chinoide Atomgruppierung R.CO.CH:CH.CO.R in einem Ring befindet, wie im gewöhnlichen Chinon und im Maleinsäure-anhydrid, oder aber in einer offenen Kette, ist für die Bildung chinhydron-artiger Verbindungen ohne prinzipielle Bedeutung<sup>2)</sup>. So gibt das offene Dibenzoyl-äthylen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeiten von Thiele, A. 319, 144 [1901], Thiele und Straus, A. 319, 155 [1901], und Thiele, Tischbein und Lossow, A. 319, 180 [1901], über die umlagernde Wirkung von Aminen bei ungesättigten  $\gamma$ -Lactonen.

<sup>2)</sup> Der Ringschluß vertieft die Farben der Additionsprodukte.

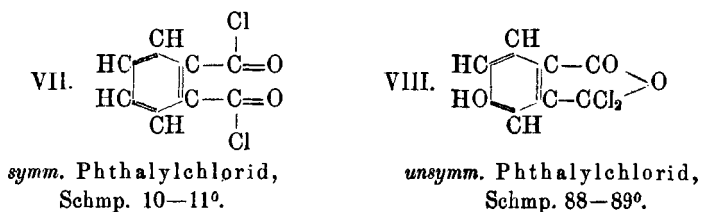
mit Dimethyl-anilin eine orangegelbe Lösung<sup>1)</sup>, so lösen sich Fumar-säure-dimethylester,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ , und Tetra-chlor-phthalsäure-dimethylester (IV.) in Dimethyl-anilin mit grünstichig gelber Farbe.

Mit diesem Befund steht das Verhalten der beiden isomeren Verbindungen: *o*-Phthalaldehyd (V.) und Phthalid (VI.) in bester



Uebereinstimmung. Entsprechend der Thatsache, daß sich im Phthalaldehyd wiederum die Atomgruppierung  $\cdot\text{CO}\cdot\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}\cdot\text{CO}\cdot$  befindet, diese aber im isomeren Phthalid fehlt, löst sich der Aldehyd in Dimethyl-anilin mit orangegelber Farbe<sup>2)</sup>, das Phthalid aber in dem gleichen Reagens ganz farblos (je 0.01 g Sbst. und 1 ccm Dimethyl-anilin).

Es war nun von besonderem Interesse, das Verhalten der beiden isomeren Phthalylchloride VII. und VIII. zu prüfen, mit denen wir



durch eine schöne Arbeit von Ott<sup>3)</sup> bekannt geworden sind. Unsere Erwartung, daß sich das *symm.* Phthalylchlorid dem Phthalaldehyd und das *unsymm.* Isomere dem Phthalid an die Seite stellen würde, bestätigte sich. Das *symm.* Chlorid gibt mit dem Phenol Guajacol (Brenzcatechin-monomethyläther) und dem Kohlenwasserstoff Acenaphthen, dem zur Herabsetzung des Verflüssigungspunktes etwas

<sup>1)</sup> Das farblose Tetrabenzoyl-äthylen löst sich in der licht-empfindlichen wie in der licht-unempfindlichen Form mit schön goldgelber Farbe in Dimethylanilin. (Die Präparate verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen des Hrn. v. Halban.)

<sup>2)</sup> Siehe hierzu E. Weitz, A. 418, 15 [1919].

<sup>3)</sup> A. 392, 245 [1912]. Wir sind Hrn. Ott für die Überlassung von reinem *unsymm.* Chlorid zu großem Dank verpflichtet.

Xylol zugesetzt war, grünstichig gelbe Lösungen, während die entsprechenden Lösungen des *unsymm.* Chlorids ganz farblos sind<sup>1)</sup>).

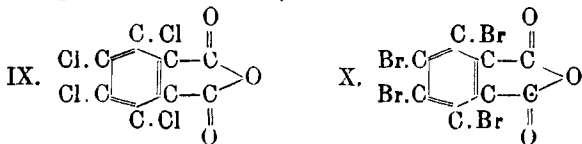
Nach Ott sind die Substitutionsprodukte der beiden Chloride stets identisch, so daß die Konstitutionsformeln der Isomeren nur indirekt erschlossen werden konnten. Unsere Versuche bilden daher eine erwünschte Ergänzung der Ottischen Beweisführung.

Man sollte meines Erachtens in solchen Fällen, in denen Substitutionsreaktionen eine Lösung konstitutioneller Fragen nicht gestatten, weil sie zu tief in den Atomverband eingreifen, weit mehr als bisher Reaktionen heranziehen, die zur Bildung von Molekülverbindungen führen. Solche Reaktionen beeinflussen meist den inneren Bau der Moleküle nur geringfügig, lassen also manche Feinheiten in der Lagerung der Atome bestehen, die bei den üblichen Verfahren verschwinden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß, entsprechend unseren obigen Angaben, die Atomgruppierung  $\text{CO}:\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}:\text{CO}$  ein typischer Chinhydron-Bildner ist, unabhängig davon, ob sich diese Gruppierung in einem Ring befindet, wie beim Chinon und Maleinsäure-anhydrid, oder aber in offener Kette, wie beim Phthalaldehyd und *symm.* Phthalylchlorid. Die Frage, wie sich die übrigen Kombinationen von Carbonylgruppe und Äthylenlücke, vor allem die für halochrome Verbindungen so wichtige Kombination  $\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}:\text{CO}:\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}$  bei der Bildung rein organischer farbiger Molekülverbindungen verhalten, soll in einer späteren Mitteilung erörtert werden.

## 2. Isolierung krystallisierter Chinhydrone der Maleinsäure-anhydrid-Reihe.

Es wurde zunächst versucht, feste Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Amin-Verbindungen des Maleinsäure-anhydrids selbst und seiner Methyl- und Halogenderivate darzustellen; ein Resultat wurde nicht erzielt. Ebenso wenig glückte es, entsprechende Verbindungen mit Phthalsäure-anhydrid, dem Benzomaleinsäure-anhydrid, zu erhalten. Vollen Erfolg aber hatten wir beim Tetrachlor- und Tetrabrom-phthalsäure-anhydrid, IX. und X.:

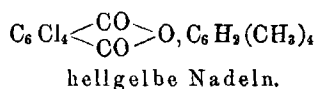
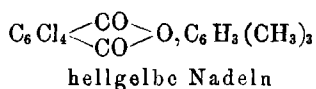


<sup>1)</sup> Gegen Dimethyl-anilin zeigen die beiden Chloride keine Unterschiede; die Lösungen sind in beiden Fällen gelb gefärbt; wahrscheinlich lagert sich das *unsymm.* in das *symm.* Chlorid um (siehe die Verhältnisse beim Itaconsäure-anhydrid).

An diese beiden Anhydride, die in bezug auf Additionsfähigkeit noch das Tetrachlor-chinon und Tetrabrom-chinon übertreffen, lassen sich die verschiedenartigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe, Phenole, Phenol-äther und Amine zu gut krystallisierten, farbigen Verbindungen anlagern. Die Halogenisierung des Phthalsäure-anhydrids übt also einen ähnlichen Einfluß auf die Additionsfähigkeit aus wie die Halogenisierung des Chinons. Die in der Chinon-Reihe konstatierte Tatsache, daß schon die Anwesenheit von 2 und sogar nur 1 Chloratom genügt, um die Existenz von Kohlenwasserstoff-Verbindungen zu ermöglichen, finden wir in der Anhydrid-Reihe in dem Sinne wieder, daß außer den tetrahalogenisierten Phthalsäure-anhydriden auch das 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid feste Additionsprodukte gibt. Ein Monochlor-phthalsäure-anhydrid wurde noch nicht untersucht.

Eine Erklärung für diese eigenartige Wirkung der Halogenatome bei der Bildung chinhydron-artiger Verbindungen vermag ich nicht zu geben. Zu berücksichtigen ist ja, daß in Schmelzen und Lösungen die Additionsprodukte, wie man an den Farbenreaktionen erkennen kann, auch beim halogen-freien Chinon und halogen-freien Phthalsäure-anhydrid vorhanden sind. Die Halogenisierung stuft die Affinitätsverhältnisse so ab, daß die Farben der Additionsprodukte vertieft und ihre Tendenz, Krystalle zu bilden, verstärkt wird.

Von den einfacheren aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich Mesitylen und Durol leicht an Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid addieren:



Die Verbindung mit Mesitylen ist so zersetzlich, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit zu farblosem Anhydrid verwittert, die Verbindung mit Durol ist etwas stabiler; Benzol, Toluol und Xylol mit dem Anhydrid zu vereinigen, gelingt nicht, wenigstens nicht bei Temperaturen oberhalb 0°.

Recht beständig ist die orangefarbene Verbindung des Anhydrids mit 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylstilben.

Stilben selbst gibt mit dem Anhydrid zwar eine grünstichig-gelbe Schmelze, die aber farblos erstarrt.

Die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe scheinen sich ausnahmslos an Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid zu addieren. Isoliert wurden die Verbindungen mit-

Naphthalin: grünlichgelbe Nadeln,  
 $\alpha$ -Methyl-naphthalin: grünstichig-gelbe Nadeln,  
 Acenaphthen: goldgelbe Nadeln,  
 Anthracen: goldgelbe Nadeln,  
 Phenanthren: gelbe Nadeln.

Diese Additionsprodukte sind sämtlich tieferfarbig als die entsprechenden Verbindungen mit Mesitylen und Durol. Man erhält sie beim Erkalten der heißen Eisessig-Lösungen der Komponenten; nur die Methyl-naphthalin-Verbindung wurde durch Auflösen des Anhydrids im heißen Kohlenwasserstoff und langsames Erkalten der Lösung gewonnen.

Diesen Additionsprodukten schließen sich einige Kohlenwasserstoff-Verbindungen des Tetrabrom- und Dichlor-phthalsäure-anhydrids und die  $\alpha$ -Brom-naphthalin-Verbindung des Tetrachlor-phthalsäure-anhydrids an:

$C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ , Naphthalin  
 hell-grün gelbe Nadeln

$C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ , Acenaphthen  
 gelbe Nadeln.

$C_6H_2Cl_2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ , Acenaphthen  
 citronengelbe Nadeln

$C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ ,  $\alpha$ -Brom-naphthalin  
 hellgelbe, seidenglänzende Nadelchen.

Hingewiesen sei hier auf die große Anlagerungsfähigkeit, die nach unseren Versuchen dem Kohlenwasserstoff Acenaphthen zukommt. So vereinigt sich dieser Kohlenwasserstoff außer mit den obigen Säure-anhydriden auch leicht mit Tetrachlor-chinon (Chloranil); das Additionsprodukt bildet tiefschwarze, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen zu gelbem Tetrachlor-chinon verwittern und sich den schon früher beschriebenen Verbindungen mit Durol und Hexamethyl benzol<sup>1)</sup> anschließen:

$C_6Cl_4O_2, C_{12}H_{10}$   
 tiefschwarz

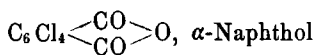
$C_6Cl_4O_2, 2 C_6H_2(CH_3)_4$   
 leuchtend rot

$C_6Cl_4O_2, C_6(CH_3)_6$   
 violettbraun.

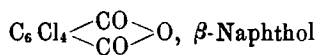
Naphthalin, der Grundkörper des Acenaphthens, gibt keine krystallisierte Verbindung mit Chloranil.

Den Kohlenwasserstoff-Verbindungen der tetrahalogenisierten Phthalsäure-anhydride wollen wir die entsprechenden Verbindungen mit Phenolen und Phenol-äthern anreihen:

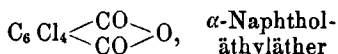
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 17 [1914]; 412, 293 [1916].



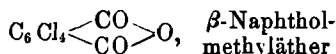
orangefarbene Nadeln



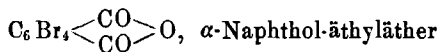
gelbe Nadeln



gelbe Nadeln



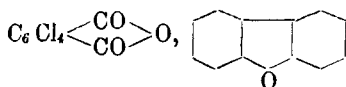
gelbe Nadeln



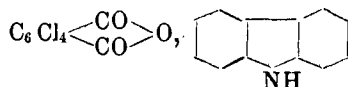
gelbe Nadeln.

Ein Vergleich der Farben dieser Verbindungen mit denen der Naphthalin-Verbindungen zeigt uns, daß ebenso wie bei den eigentlichen Chinhydronen so auch bei den Verbindungen der Anhydrid-Reihe die freie, wie die alkylierte Hydroxylgruppe farbvertiefend wirken; auch sehen wir, daß das  $\alpha$ -ständige Hydroxyl dem  $\beta$ -ständigen an Farbwirkung überlegen ist.

Von cyclischen Äthern und cyclischen Iminen ließen sich glatt Biphenylen-oxyd und Carbazol an Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid anlagern:

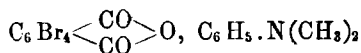


gelbe Nadeln

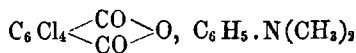


gelbe Nadeln.

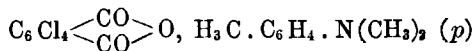
Daß sich auch tertiäre aromatische Amine mit Tetrahalogen-phthalsäure-anhydriden vereinigen, wissen wir aus den Arbeiten von Pratt und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup>, die folgende Verbindungen beschreiben:



tiefrote, lange Blättchen



rote Prismen

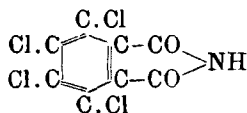


fast purpurfarbige Krystalle.

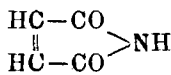
Damit ist wohl zur Genüge die große Additionsfähigkeit der tetrahalogenisierten Phthalsäure-anhydride dargetan. Sie lagern die verschiedenartigsten organischen Verbindungen an und gleichen in dieser Beziehung weitgehend dem *symm.* Trinitro-benzol und vor allem der Pikrinsäure, die sie sicherlich in manchen Fällen bei der Isolierung und Charakterisierung aromatischer Substanzen ersetzen können.

<sup>1)</sup> Pratt und Perkins, C. 1918, I 713; Pratt und Young, C. 1919 I 627.

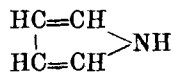
Von besonderem Interesse mußte noch die Untersuchung des Tetrachlor-phthalimids (XI.), einer Verbindung vom Typus des Maleinsäure-imids (XII.), sein. Gelang es, an dieses farblose Imid aromatische Substanzen zu farbigen Molekülverbindungen zu addieren, so war damit gezeigt, daß sich das Maleinsäureimid seinem chemischen Charakter nach ganz dem Maleinsäure-anhydrid anschließt, mithin als Chinon des Pyrrols (XIII.) aufzufassen ist:



XI.



XII.

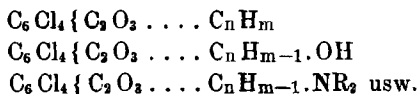


XIII.

Es machte nun keine Schwierigkeiten, die citronengelb gefärbten, gut krystallisierten Naphtholäther-Verbindungen,  $\text{C}_6\text{Cl}_4[\text{CO}]_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OCH}_3$  ( $\alpha$ ) und  $\text{C}_6\text{Cl}_4[\text{CO}]_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  ( $\alpha$ ) zu isolieren; damit war unsere Vermutung von der chinoiden Natur des Maleinsäure-imids bestätigt.

Über die Frage nach der Konstitution der neuen Molekülverbindungen sei kurz Folgendes gesagt: Da sich an das Maleinsäure-anhydrid und seine Verwandten nicht nur Phenole, Phenoläther und Amine, sondern auch aromatische Kohlenwasserstoffe addieren, so müssen wir annehmen, daß bei unseren Verbindungen, ganz entsprechend der Konstitution der eigentlichen Chinhydrone<sup>1)</sup>, Affinitätsabsättigung zwischen einem oder beiden Carbonyl-Sauerstoffatomen der Anhydrid-Komponente und den ungesättigten, ein einheitliches Affinitätsfeld bildenden Kohlenstoffatomen des benzoiden Anteils stattfindet.

In Formeln haben wir also:



Die Verbindungen der Phenole, Phenoläther und Amine erscheinen hiernach als OH-, OR-, NR<sub>2</sub>-Derivate der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Ihre relativ tiefe Farbe ist somit leicht verständlich, da ja den erwähnten Substituenten eine typisch bathochrome Wirkung zukommt.

Der Krystallaufbau unserer Verbindungen ist wohl so aufzufassen, daß Molekül-Gitterstruktur herrscht, in dem Sinne, daß die beiden Komponenten A und B abwechselnd Punkte einfacher Raum-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1916].



gitter besetzen. Denken wir uns etwa im Kochsalz-Krystall die Na-Ionen durch Anhydrid-Moleküle, die Cl-Ionen durch benzoide Moleküle ersetzt, so haben wir ein recht einfaches Modell einer Molekülverbindung der Anhydrid-Reihe vor uns. Es ist dann jedes Anhydrid-Molekül von 6 benzoiden Molekülen, jedes benzoide Molekül von 6 Anhydrid-Molekülen umgeben. Ein solcher Aufbau würde ein Molekularverhältnis der Komponenten = 1:1 verlangen, wie es ja experimentell ganz allgemein für die krystallisierten Molekülverbindungen — und nur auf solche beziehen sich unsere Analysen — gefunden worden ist. Die Krystallstrukturkräfte (Kohäsionskräfte) wären dann identisch mit den oben diskutierten Affinitätskräften.

### Versuche.

#### a) Additionsprodukte des Tetrachlor-phthalsäure-anhydrids.

Zur Darstellung von reinem Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid wurde technische Tetrachlor-phthalsäure aus wenig heißem Alkohol, meist unter Zusatz von etwas Wasser, umkrystallisiert, geschmolzen und dann der Sublimation unterworfen. Lange, glänzende Krystallnadeln vom Schmp. 252°. Chlorgehalt 49.30%, ber. 49.60%.

##### 1. Verbindung mit Mesitylen, $C_6Cl_4[CO]_2O$ , $C_6H_3(CH_3)_3$ .

Erkaltenlassen der heißen, gelben Lösung des Anhydrids in Mesitylen. Hellgelbe Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwittern. Aufbewahren auf Ton in einem Natronkalk-Exsiccator neben einem Schälchen mit Mesitylen.

0.0864 g Sbst. verloren bei 100° 0.0252 g an Gewicht; 0.0932 g Sbst. verloren bei 100° 0.0280 g an Gewicht.

Ber. 29.59% Mesitylen. Gef. 29.17, 30.04.

##### 2. Verbindung mit Naphthalin, $C_6Cl_4[CO]_2O$ , $C_{10}H_8$ .

Man läßt die gelb gefärbte heiße Lösung von 0.2 g Anhydrid und 0.4 g Naphthalin in 7 ccm Eisessig langsam erkalten. Grünlich-gelbe, seidenartig glänzende Nadeln, die beim Erhitzen verwittern. Trocknen neben Natronkalk.

0.2520 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.0796 g an Gewicht.

Ber. 30.95% Naphthalin. Gef. 31.59.

##### 3. Verbindung mit $\alpha$ -Methyl-naphthalin, $C_6Cl_4[CO]_2O$ , $C_{10}H_7.CH_3$ .

Erkaltenlassen der heißen gelben Lösung des Anhydrids in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin. Kleine, grünstichig gelbe Nadeln, die beim Erhitzen verwittern.

0.2924 g Sbst. Gewichtsverlust bei 100—120° 0.1094 g; 0.2134 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100—120° 0.0808 g.

Ber. 33.21% Methyl-naphthalin. Gef. 37.41, 37.86.

Der zu hohe Wert an Methyl-naphthalin wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß den Krystallen etwas Kohlenwasserstoff anhaftet, der sich nur schwierig entfernen läßt.

4. Verbindung mit Acenaphthen,  $C_6Cl_4[CO]_2O$ ,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ .

Aus der intensiv gelb gefärbten, heißen Lösung von je 0.2 g Anhydrid und Acenaphthen in 10 g Eisessig scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, feine Nadeln aus, die bei 237—240° eine gelbe Schmelze geben. Trocknen der an der Luft durchaus beständigen Substanz auf Ton.

0.1240 g Sbst.: 0.1592 g AgCl.

Ber. Cl 32.23. Gef. Cl 31.76.

5. Verbindung mit Anthracen,  $C_6Cl_4[CO]_2O$ ,  $C_{14}H_{10}$ .

Aus einer heißen Eisessig-Lösung gleicher Gewichtsmengen der Komponenten krystallisiert beim Erkalten im wesentlichen unverändertes Anthracen aus. Die heiße, goldgelbe Lösung von 0.2 g Anthracen und 0.4 g Anhydrid in 10 g Eisessig gibt beim Erkalten einheitliche, goldgelbe, glänzende Nadeln, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Luftbeständige Krystalle, die bei 195° eine rote Schmelze geben.

0.1830 g Sbst.: 0.2306 g AgCl.

Ber. Cl 30.57. Gef. Cl 31.17.

6. Verbindung mit Phenanthren,  $C_6Cl_4[CO]_2O$ ,  $C_{14}H_{10}$ .

Gibt man die Komponenten in festem Zustand zu einander, so entsteht sofort ein gelblicher Schimmer, der sich allmählich so vertieft, daß nach etwa 2 Tagen eine citronengelbe Masse entstanden ist. Zur Darstellung des reinen Additionsproduktes läßt man die tiefgelb gefärbte, heiße Lösung von je 0.2 g der Komponenten in 7 g Eisessig langsam erkalten. Schöne, lange, gelbe Nadeln, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden; sie geben bei 190° eine gelbe Schmelze.

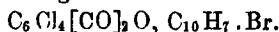
0.1480 g Sbst.: 0.1794 g AgCl.

Ber. Cl 30.57. Gef. Cl 30.00.

Alle Versuche, das Anhydrid mit Stilben zu vereinigen, waren vergeblich. Die grünlich-gelben Schmelzen von Gemischen der Komponenten erstarrten beim Erkalten farblos. Aus den grünstichig-gelben Lösungen von Anhydrid und Stilben in Eisessig oder Benzol krystallisieren farblose Krystall-

gemische aus. 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-stilben gibt im Gegensatz zum Stilben mit Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid ein orangefarbenes Additionsprodukt<sup>1)</sup>).

### 7. Verbindung mit $\alpha$ -Brom-naphthalin,



Aus der konzentrierten, heißen, hellgelb gefärbten Lösung des Anhydrids in  $\alpha$ -Brom-naphthalin scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, schwach seidenglänzende Nadelchen aus, die gut auf Ton abgepreßt werden. Sie behalten an der Luft Farbe und Glanz unverändert bei, werden aber schon bei schwachem Erwärmen in die Komponenten gespalten.

0.1033 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 80–100° 0.0481 g. — 0.1740 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 80–100° 0.0806 g.

Ber. 42.00% Brom-naphthalin. Gef. 46.56, 46.32.

Über die Ursache des zu hohen Brom-naphthalin-Gehalts siehe die Angaben weiter oben unter 3.

Aus Brom-benzol krystallisiert das Anhydrid in Form farbloser, blättchenartiger Nadeln unverändert wieder aus.

### 8. Verbindung mit $\alpha$ -Naphthol, $C_6Cl_4[CO]_2O, C_{10}H_7.OH.$

Scheidet sich beim Erkalten der heißen, orangefarbenen Lösung von 0.4 g  $\alpha$ -Naphthol und 0.4 g Anhydrid in 7 g Eisessig in gelb-orangefarbenen, glänzenden Krystallnadeln aus. Luftbeständig; gibt bei 250° eine orangefarbene Schmelze.

0.2110 g Sbst.: 0.2768 g AgCl.

Ber. Cl 32.99. Gef. Cl 32.45.

### 9. Verbindung mit $\beta$ -Naphthol, $C_6Cl_4[CO]_2O, C_{10}H_7.OH.$

Übergießt man ein Gemisch von je 0.4 g Anhydrid und  $\beta$ -Naphthol mit 7 g Eisessig, so färbt es sich sofort gelb. Beim Erwärmen entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten kleine, gelb gefärbte, glänzende Nadeln abscheiden. Sie geben bei 210° eine gelbe Schmelze.

0.1820 g Sbst.: 0.2378 g AgCl.

Ber. Cl 32.99. Gef. Cl 32.33.

$\beta$ -Naphthol an Brom-maleinsäure-anhydrid anzulagern, ist nicht gelungen. Aus der heißen, farbigen Lösung des  $\beta$ -Naphthols in Brom-maleinsäure-anhydrid krystallisiert beim Erkalten unverändertes farbloses  $\beta$ -Naphthol aus.

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Böttler, B. 51, 1824 [1918].

10. Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther,  
 $C_6Cl_4[CO]_2O, C_{10}H_7.O C_2H_5$ .

Darstellung des  $\alpha$ -Naphthol-äthyläthers aus  $\alpha$ -Naphthol, Alkohol und konz.  $H_2SO_4$ . Farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $270^\circ$ .

Aus der heißen, konz., orangestichig gelb gefärbten Lösung des Anhydrids in  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther scheiden sich beim Erkalten flache, tiefgelbe, schwach glänzende Nadeln aus. Sie lassen sich mit Alkohol waschen, beim Erhitzen verwittern sie leicht.

0.2110 g Sbst. (gewaschen mit Alkohol): Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  0.0814 g.  
 Ber. 37.55% Naphthol-äthyläther. Gef. 38.58.

Phthalsäure-anhydrid gibt mit  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther kein festes Additionsprodukt. Aus der gelblichen Lösung des Anhydrids in  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther scheidet sich unverändertes farbloses Anhydrid aus. Die orangegelbe, heiße Lösung von Maleinsäure-anhydrid in  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther gibt ebenfalls beim Erkalten reines Anhydrid.

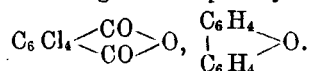
11. Verbindung mit  $\beta$ -Naphthol-methyläther,  
 $C_6Cl_4[CO]_2O, C_{10}H_7.O CH_3$ .

Krystallisiert aus der heißen, tiefgelben Lösung von je 0.2 g der Komponenten in 6 ccm Eisessig in grünstichig gelben, schwach glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen verwittern.

0.1996 g Sbst.: Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  0.0738 g.  
 Ber. 35.59% Naphthol-methyläther. Gef. 36.97.

Die orangegelbe Schmelze von Maleinsäure-anhydrid und  $\beta$ -Naphthol-methyläther erstarrt völlig farblos. Aus der tieffarbigen heißen Lösung des  $\beta$ -Naphthol-methyläthers in Brom-maleinsäure-anhydrid krystallisiert beim Erkalten wieder farbloser Äther aus.

12. Verbindung mit Biphenylen-oxyd,



Krystallisiert beim Erkalten der heißen, gelben Lösung von 0.6 g Biphenylen-oxyd und 0.4 g Anhydrid in 7 g Eisessig in grünstichig gelben, langen, glänzenden Nadeln. Trocknen auf Ton neben Natronkalk.

0.3550 g Sbst.: 0.4440 g AgCl.  
 Ber. Cl 31.24. Gef. Cl 30.94.

13. Verbindung mit Carbazol,  $C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O, \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle NH.$

Erkaltenlassen der heißen, braunen Lösung von 0.1 g Carbazol und 0.3 g Anhydrid in 7 g Eisessig. Gelbe, glänzende Nadeln, die bei  $210^\circ$  eine rote Schmelze geben.

0.1756 g Sbst.: 0.2188 g AgCl.

Ber. Cl 31.31. Gef. Cl 30.83.

Im Gegensatz zum Carbazol gibt Diphenylamin kein festes Additionsprodukt mit Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid. Die Schmelze des Komponenten-gemisches ist blutrot gefärbt, erstarrt aber beim Erkalten fast farblos. Die tieforangefarbene Schmelze von Diphenylamin und Maleinsäure-anhydrid erstarrt hellgelb.

### b) Additionsprodukte des 3,6-Dichlor-phthalsäure-anhydrids.

Darstellung des Anhydrids aus technischer Dichlor-phthalsäure nach Graebe<sup>1)</sup>. Die rohe Säure wurde durch Erhitzen auf 180—200° in rohes Anhydrid verwandelt und dieses dann durch Erwärmen mit Alkohol in den Monoäthylester der Dichlor-phthalsäure übergeführt. Aus Tetrachlor-methan umkrystallisiert: gelbstichige Krystalldrusen vom Schmp. 128—129°. Der reine Monoäthylester wurde  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 200—220° erhitzt und das entstandene Anhydrid durch Sublimation gereinigt. Glänzende, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 184—186°; einige Grade vorher Erweichung.

Verbindung mit Acenaphthen,  $C_6H_7Cl_2[CO]_2O$ ,  $C_{12}H_{10}$ .

Dichlor-phthalsäure-anhydrid gibt mit Acenaphthen eine goldgelbe Schmelze, die gelb erstarrt. Zur Darstellung des reinen Additionsproduktes läßt man die citronengelbe Lösung von je 0.2 g der Komponenten in 4 ccm heißem Eisessig langsam erkalten. Citronengelbe Krystallnadeln, die nach dem Trocknen auf Ton neben Natronkalk bei 119—120° eine gelbe Schmelze geben.

0.1801 g Sbst.: 0.1406 g AgCl.

Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 19.31.

0.0385 g Sbst. hinterließen nach dem Behandeln mit wäßrigem Kali 0.0156 g Acenaphthen.

Ber. 41.51% Acenaphthen. Gef. 40.52.

Die Versuche, ein festes Additionsprodukt aus Dichlor-phthalsäure-anhydrid und Carbazol zu erhalten, verliefen negativ. Auch Phthalsäure-anhydrid und Acenaphthen vereinigen sich im festen Zustand nicht miteinander, die gelbe Schmelze der Komponenten erstarrt farblos.

### c) Additionsprodukte des Tetrachlor-phthalimids.

Das durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid dargestellte Imid<sup>2)</sup> wurde durch Umkrystallisieren aus Dimethyl-anilin gereinigt. Kleine graue Blättchen.

<sup>1)</sup> B. 33, 2020 [1900]. <sup>2)</sup> Graebe, A. 238, 332 [1887].

1. Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthol-methyläther,  
 $C_6Cl_4[CO]_2NH, C_{10}H_7 \cdot OCH_3$ .

Darstellung des  $\alpha$ -Naphthol-methyläthers nach Gattermann<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthol, Methylalkohol und konz.  $H_2SO_4$ . Die heiße, dunkelbraune Lösung von 0.3 g Imid in 8 Tropfen  $\alpha$ -Naphthol-methyläther erstarrt beim Erkalten zu einem Haufenwerk nadelförmiger, glänzender, citronengelber Kryställchen, die gut auf Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet werden.

0.0622 g Sbst.: 0.0802 g AgCl.

Ber. Cl 32.02. Gef. Cl 31.90.

0.0760 g Sbst.: Gewichtsverlust bei  $90^\circ$  0.0265 g.

Ber. 35.66% Naphthol-methyläther. Gef. 34.87.

2. Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther,  
 $C_6Cl_4[CO]_2NH, C_{10}H_7 \cdot OC_2H_5$ .

Aus der dunkelbraunen heißen Lösung des Imids in  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther krystallisieren beim langsamen Erkalten kleine, glänzende, citronengelbe Nadelchen aus, die gut auf Ton abgepreßt werden. Schon beim schwachen Erwärmen verlieren die Krystalle ihren Naphthol-äther-Gehalt, es hinterbleibt rein weißes Imid.

0.1018 g Sbst.: Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  0.0383 g.

Ber. 37.67% Naphthol-äthyläther. Gef. 37.62.

d) Additionsprodukte des Tetrabrom-phthalsäure-anhydrids.

Zur Darstellung des Tetrabrom-phthalsäure-anhydrids wurde Phthalsäure-anhydrid in einer Lösung in rauchender Schwefelsäure mit 50% Anhydridgehalt unter Zusatz von Jod als Katalysator mit Brom bromiert. Die aus der Reaktionsmasse isolierte Tetrabrom-phthalsäure wurde durch Lösen in siedendem Xylol in das Anhydrid vom Schmp.  $264^\circ$  verwandelt<sup>2)</sup>. Durch mehrfache Überführung in die Acenaphthen-Verbindung und Zersetzen derselben bei  $120^\circ$  ließ sich der Schmelzpunkt des Anhydrids auf  $272^\circ$  bringen.

1. Verbindung mit Naphthalin,  $C_6Br_4[CO]_2O, C_{10}H_8$ .

Die heiße, gelbe Lösung von 1 Gew.-Tl. Anhydrid und 2 Gew.-Tln. Naphthalin in wenig Eisessig gibt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von hellgrüngelben Nadeln, die beim Erhitzen auf  $100^\circ$  ihren Naphthalin-Gehalt quantitativ abgeben.

<sup>1)</sup> Gattermann, A. 244, 72 [1888].

<sup>2)</sup> Pratt und Young, Am. Soc. 40, 1415 [1918]; C. 1919, I 627.

0.1578 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.0340 g. — 0.1420 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 120° 0.0305 g.

Ber. 21.65% Naphthalin. Gef. 21.55, 21.48.

## 2. Verbindung mit Acenaphthen, $C_6Br_4[CO]_2O$ , $C_{12}H_{10}$ .

Die heiße, gelbe Eisessig-Lösung der Komponenten (molekulares Verhältnis 1 : 1) gibt beim Erkalten schöne, zentimeterlange, tiefgelbe Nadeln, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Beim Erhitzen auf 100–120° werden die Krystalle unter Abgabe des Acenaphthen-Gehalts ganz farblos.

0.3468 g Sbst.: Gewichtsabnahme bei 100° 0.0894 g. — 0.0435 g Sbst.: Gewichtsabnahme bei 125° 0.0110 g. — 0.1610 g Sbst.: Gewichtsabnahme bei 125° 0.0403 g.

Ber. 24.95% Acenaphthen. Gef. 25.78, 25.29, 25.03.

## 3. Verbindung mit $\alpha$ -Naphthol-äthyläther, $C_6Br_4[CO]_2O$ , $C_{10}H_7 \cdot OC_2H_5$ .

Krystallisiert aus der heißen Lösung des Anhydrids in  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther beim Erkalten in schönen, tiefgelben Nadelchen, die scharf auf Ton abgepreßt werden.

0.4282 g Sbst.: Gewichtsabnahme bei 100° 0.1169 g. — 0.2820 g Sbst.: Gewichtsabnahme bei 125° 0.0800 g.

Ber. 27.07% Naphthol-äthyläther. Gef. 27.36, 28.37.

## e) Additionsversuche in der Chinon-Reihe.

### 1. Verbindung von Chloranil mit Acenaphthen, $C_6Cl_4O_2$ , $C_{12}H_{10}$ .

Chloranil und Acenaphthen geben beim Erhitzen miteinander eine undurchsichtige, tiefviolette Schmelze, die beim Erkalten tiefviolett erstarrt. In reiner Form erhält man das Additionsprodukt beim Erkalten der dunkelrotvioletten Lösung von 0.4 g Chloranil und 0.7 g Acenaphthen in 15 ccm heißem Eisessig. Tiefschwarze, glänzende Nadeln von 1–2 cm Länge, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden, sie geben beim Verreiben ein blauviolett Pulver. Werden die Nadeln längere Zeit auf 120° erhitzt, so werden sie unter Beibehaltung der ursprünglichen Krystallform schwefelgelb; es hinterbleibt reines Chloranil.

0.1340 g Sbst.: 0.1920 g AgCl.

Ber. Cl 35.47. Gef. Cl 35.45.

### 2. Negative Versuche

Chloranil gibt mit Fluoren eine tiefblutrote, mit Biphenylenoxyd eine tieforangefarbene, mit Carbazol eine undurchsichtig violette Schmelze;

beim Erstarren der Schmelzen verschwinden die tiefen Farben wieder, so daß feste Additionsprodukte nicht existieren. Auch 2,2'-Dioxy-diphenyl ließ sich nicht an Chloranil anlagern.

Merkwürdigerweise gelang die Vereinigung von Bromanil und Acenaphthen ebenfalls nicht. Aus den tiefvioletten Lösungen von Bromanil und Acenaphthen in Eisessig scheiden sich je nach den Mengenverhältnissen der Komponenten entweder rein gelbe Krystalle von Bromanil aus, oder aber schwarzgraue Krystalle, deren Bromgehalt mit dem des Bromanils fast übereinstimmt.

An 2,5-Dichlor-chinon Biphenylen- $\delta$ xyd und  $\beta$ -Naphthol anzulagern, gelang auch nicht. Aus der rotorangefarbenen, heißen Lösung des Dichlor-chinons in  $\alpha$ -Brom-naphthalin scheidet sich beim Erkalten unverändertes gelbes Dichlor-chinon aus. Mit  $\beta$ -Naphthol-methyläther gibt Dichlor-chinon eine blutrote Schmelze, die fast farblos erstarrt.

f) Versuche mit Phthalid, Phthalaldehyd, *unsymm.* und *symm.* Phthalylechlorid.

Phthalaldehyd löst sich in *N*-Dimethyl-anilin mit schön orangegelber Farbe, dagegen ist die Lösung von Phthalid im gleichen Reagens farblos. In konz. Schwefelsäure löst sich der Aldehyd fast farblos, Phthalid hingegen hellgrünstichig gelb. Chinhydron-Farben und Halochromie-Erscheinungen gehen also nicht immer parallel. (Die Farbenangaben beziehen sich auf je 0.01 g Substanz und 1 ccm Lösungsmittel.)

Das *symm.* und das *unsymm.* Phthalylechlorid wurden nach Ott<sup>1)</sup> dargestellt; ihre Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein; das *symm.* Chlorid war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, das *unsymm.* Chlorid bildete farblose Prismen vom Schmp. 84°.

0.01 g des *symm.* Chlorids lösen sich in 1 ccm Guajacol mit schön grünstichig gelber Farbe, das *unsymm.* Chlorid gibt mit dem gleichen Reagens eine farblose Lösung, auch wenn die Konzentration der Lösung zehnmal so groß wie die des isomeren Chlorids gewählt wird. Auch gegen Acenaphthen verhalten sich die beiden Chloride ganz verschiedenartig. Versetzt man je 0.05 g der beiden Chloride mit etwas *m* Xylol (um das Auflösen zu erleichtern) und dann mit so viel Acenaphthen, daß sich beim Erwärmen je 1 ccm Flüssigkeit bildet, so tritt beim *symm.* Chlorid eine schön grünstichig gelbe Farbe auf, während die Lösung des *unsymm.* Chlorids ganz farblos ist. In *N*-Dimethyl-anilin lösen sich beide Chloride mit gelber Farbe.

<sup>1)</sup> A. 392, 245 [1912]; eine von uns dargestellte Substanzprobe des *unsymm.* Chlorids war mit einem schön krystallisierten Präparat, das uns Hr. Ott freundlichst zugesandt hatte, identisch



Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, *symm.* Chlorid hatte einen etwas zu niedrigen Chlorgehalt. Durch besondere Versuche wurde aber nachgewiesen, daß die Farbenreaktionen nicht durch die noch vorhandenen geringen Mengen von Phthalsäure-anhydrid bedingt waren.

Karlsruhe, Chem. Institut d. Techn. Hochschule, November 1921.

#### 48. Hans Eduard Fierz: Die Konstitution der Carbonium-Farbstoffe.

(Eingegangen am 22. Dezember 1921.)

Arthur Hantzsch schlägt in diesen Berichten<sup>1)</sup> folgende Formel für die Carbonium-Farbstoffe vor:  $[(\text{Aryl})_2\text{C}]\text{X}$  und sagt, daß diese Auffassung neu und zuerst von ihm experimentell begründet sei (S. 2575).

Ich möchte darauf hinweisen, daß Arthur Hantzsch in diesen Berichten<sup>2)</sup> die von mir und Hartmann Köchlin<sup>3)</sup> vorgeschlagene Formulierung als Komplexsalz im Sinne Werners, nämlich eben als Carboniumsalz, als vollkommen unmöglich abgelehnt hat. Er sagt, daß es nicht angehe, derartige Verbindungen durch so einfache Formeln zu charakterisieren.

Unser Vorschlag, z. B. das Fuchsin wie folgt zu schreiben:  $[(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}]\text{Cl}$ , findet sich auf S. 211 der *Helv. chim. acta* (loc. cit.). Dort sind auch die rein chemischen Gründe eingehend angegeben, warum das Fuchsin und seine Verwandten als Komplexsalze im Sinne der Wernerschen Theorie zu formulieren sind, und es ist dort im besonderen darauf hingewiesen, warum wir auf die präzisere Formulierung des inneren Komplexes verzichten. Es ist natürlich möglich, diesen Komplex in ganz verschiedener Form zu schreiben, als Chinoid, als Merichinoid, als Nebenvalenz-Gebilde usw. usw., aber wir haben es als grundlegend betrachtet, daß man in den Carboniumsalzen keine Ammoniumsalze erblicken könne, wie ja schon vor Jahren A. Miolati<sup>4)</sup> gezeigt hat, daß die alte Hantzschsche chinoide Ammoniumformel sicher falsch ist. Damit nehmen wir, dies sei ausdrücklich festgestellt, keinerlei Stellung für oder wider die neuen Ansichten von Arthur Hantzsch. Es mag als zweckmäßig erscheinen, den Komplex als chinoid anzusprechen, vielleicht daß sogar diese Auffassung neuen Modifikationen zugänglich ist.

Zürich, den 20. Dezember 1921. Techn.-chem. Laboratorium d. Eidgen. Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> B. 54, 2573–2612 [1921].

<sup>2)</sup> B. 52, 529 [1919].

<sup>3)</sup> *Helv. chim. acta* 1, 211 ff. [1918].

<sup>4)</sup> A. Miolati, Sulla Costituzione delle Fuchsine, G. 25, II 1 [1895].