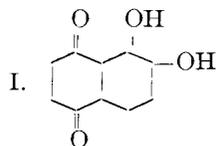


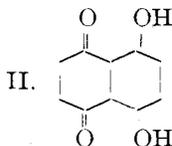
14. Paul Pfeiffer: Zur Kenntnis des Naphthazarins (experimentell bearbeitet von H. Oberlin und B. Segall).

(Eingegangen am 22. November 1926.)

Dimroth und Ruck¹⁾ haben vor kurzem gezeigt, daß der Farbstoff Naphthazarin, dem man bisher die Formel I eines 1,2-Dioxy-naphthochinons zugeschrieben hatte, in Wirklichkeit als 1,4-Dioxy-naphthochinon II, also als das Chinizarin und nicht als das Alizarin der Naphthalin-Reihe, aufzufassen ist:



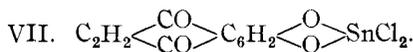
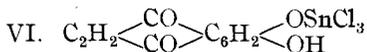
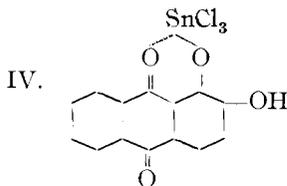
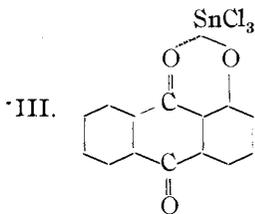
I. ältere Formel



II. neuere Formel.

Die Autoren stützen sich bei ihrer Beweisführung auf die von ihnen gefundene Tatsache, daß bei den Oxy-ketonen und Oxy-chinonen nur solche Hydroxyle mit Pyroboracetat unter Bildung innerkomplexer Borsäure-ester reagieren, die in *ortho*-Stellung zu einem Carbonyl stehen. Da nun Naphthazarin einen Diborssäure-ester gibt, so ist die ältere Formulierung dieses Farbstoffs, die ein zum Carbonyl *meta*-ständiges Hydroxyl enthält, ausgeschlossen, und es kommt nur die chinizarin-artige Formel II in Betracht, denn die beiden Hydroxyle befinden sich nachgewiesenermaßen im nicht-chinoiden Kern.

Ich selbst²⁾ habe vor einiger Zeit das Verhalten der Oxy-ketone und Oxy-chinone gegen Zinntetrachlorid untersucht, und zwar mit folgendem Ergebnis: Alle Oxy-ketone und Oxy-chinone geben mit Zinntetrachlorid primär halochrome Additionsprodukte, von denen aber nur diejenigen beim Erwärmen unter HCl-Abspaltung in Zinn-Substitutionsprodukte übergehen, welche Hydroxyle in *ortho*-Stellung zu Carbonylen enthalten. So läßt sich 1-Oxy-anthrachinon glatt in ein inneres Zinn-Komplexsalz (III) überführen,



während 2-Oxy-anthrachinon kein entsprechendes Produkt gibt. So leitet sich — was für uns von besonderer Wichtigkeit ist — vom Alizarin das

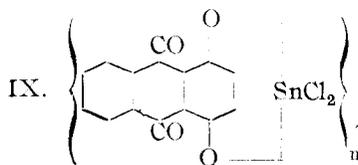
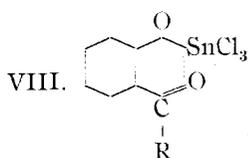
¹⁾ O. Dimroth und Fr. Ruck, A. 446, 123 [1926].

²⁾ P. Pfeiffer und Mitarbeiter, A. 398, 137 [1913].

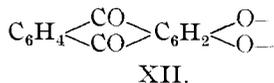
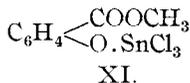
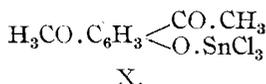
Monosubstitutionsprodukt IV ab, vom Chinizarin aber das Disubstitutionsprodukt V. Mit Hilfe der Zinntetrachlorid-Reaktion muß sich also leicht entscheiden lassen, ob Naphthazarin das Alizarin oder das Chinizarin der Naphthalin-Reihe ist. Im ersteren Falle müßte eine SnCl_3 -Verbindung VI, im letzteren Falle aber eine SnCl_2 -Verbindung VII entstehen. Das Experiment hat eindeutig zugunsten der Naphthazarin-Formel von Dimroth und Ruck entschieden; dem Zinnchlorid-Einwirkungsprodukt kommt die Formel VII zu. Die Methode der inneren Komplexsalzbildung kann also mit Erfolg zu Konstitutions-Bestimmungen von Farbstoffen herangezogen werden. Die Boracetat- und die Zinnchlorid-Methode geben ein- und dasselbe Resultat.

Eine weitere Möglichkeit die Dimrothsche Naphthazarin-Formel zu prüfen, besteht darin, daß man das Verhalten des Farbstoffs gegen Pyridin untersucht. Wir wissen nämlich³⁾, daß bei den Oxy-anthrachinonen nur solche Hydroxyle Pyridin addieren, die in *para*-Stellung zu einem der beiden Carbonyle stehen, während sich *ortho*-ständige Hydroxyle ganz indifferent gegen Pyridin verhalten. Es muß also das Naphthazarin, falls es die Hydroxylgruppen in 1.2-Stellung enthält, wie Alizarin ein Monopyridin-Salz geben, während es als 1.4-Dioxy-naphthochinon kein Pyridin addieren darf. KrySTALLISIERT man nun Naphthazarin aus Pyridin um, so scheidet sich unveränderter Farbstoff aus, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Chinizarins. Wir kommen also auch so zur Dimrothschen Formel des Naphthazarins.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung wurde auch versucht, etwas über die Molekulargröße der inneren Zinn-Komplexsalze zu erfahren, und zwar aus zwei Gründen: 1. Den innerkomplexen Zinnverbindungen der *o*-Monoxy-ketone kommt ganz allgemein die Formel VIII zu, nach der, falls wirklich Monomolekularität herrscht, nur 5 Koordinationsstellen des Zinns besetzt sind, ein recht seltener Fall. 2. Die Zusammensetzung der Zinnverbindung des Chinizarins entspricht der Formel IX, die, monomolekular geschrieben, mit unseren heutigen Erfahrungen über Ringschlüsse bei Benzol-Derivaten nicht in Einklang steht.



Die Molekulargewichts-Bestimmung der SnCl_3 -Verbindung eines *o*-Oxy-ketons, des Päonols (X), und der entsprechend zusammengesetzten SnCl_3 -Verbindung des Salicylsäure-methylesters (XI) ließ



sich in geschmolzenem Naphthalin ausführen. Sie ergab in beiden Fällen Monomolekularität, so daß man in beiden Verbindungen eine freie Koordinationsstelle am Zinn annehmen muß, falls man nicht die naheliegende An-

³⁾ P. Pfeiffer, l. c.

nahme machen will, daß die sechste Koordinationsstelle des Zinns durch ein Naphthalin-Molekül besetzt ist; denn manche innerkomplexe Zinnsalze scheiden sich bei ihrer Darstellung in benzolischer Lösung primär benzolhaltig aus⁴⁾.

Molekulargewichts-Bestimmungen der SnCl_3 -Verbindungen des Benzal- und Anisal-päonols in geschmolzenem Naphthalin ließen sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht ausführen. Aus dem gleichen Grunde war es bisher nicht möglich, das Molekulargewicht der SnCl_2 -Verbindung des Chinizarins zu bestimmen. Ich bin aber wie Dimroth⁵⁾ der Ansicht, daß diese Verbindung schon aus sterischen Gründen unmöglich im üblichen Sinne des Wortes monomolekular sein kann. Entweder ist sie hochmolekular, indem polymerisierte Moleküle die Gitterpunkte der Krystalle einnehmen, oder aber der Krystallaufbau erfolgt so, daß die Gitterpunkte von monomeren Radikalen (XII) besetzt sind, die dann durch SnCl_2 -Brücken zusammengehalten werden; im letzteren Fall wäre gewissermaßen der ganze Krystall ein einziges Molekül.

Beschreibung der Versuche.

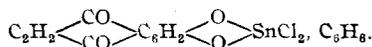
I. Zinnverbindung des Naphthazarins.

Chemisch reines Naphthazarin wurde aus dem technischen Produkt⁶⁾ durch Sublimation und nachfolgende 4-malige Krystallisation aus Eisessig erhalten. Zentimeterlange Nadeln mit grünem Oberflächenglanz.

Zur Darstellung der Zinnverbindung löst man in einem vor Feuchtigkeits-Zutritt geschützten Schliffkölbchen 0.4 g Naphthazarin und 0.75 g Zinntetrachlorid in etwa 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol und kocht die tiefrote Lösung auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit setzt sich auf dem Boden des Gefäßes ein schweres, krystallinisches Pulver ab, welches nach etwa 1-stdg. Kochen schnell abgenutscht, mit absol. Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wird. Braunrotes, krystallinisches Pulver von der Farbe des roten Phosphors, welches sich mit braunroter Farbe in Pyridin löst. Kochendes Wasser zersetzt unter Abscheidung von Naphthazarin.

Zur Analyse wurde die wäßrige Aufschlammung der Substanz mit Ammoniumnitrat versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich neben dem Farbstoff Metazinnsäure ab; aus dem Filtrat wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt. Zur Kontrolle des Chlor-Wertes wurde eine weitere Substanzprobe durch Schmelzen mit Soda im Platin-Tiegel zersetzt.

I. 0.2707 g Sbst.: 0.0868 g SnO_2 , 0.1762 g AgCl . — II. 0.1242 g Sbst.: 0.0420 g SnO_2 , 0.0784 g AgCl . — III. 0.2293 g Sbst.: 0.1475 g AgCl (Soda-Schmelze).



Ber. Sn 26.09,

Cl 15.55.

Gef. „ I. 25.27, II. 26.65, „ I. 16.10, II. 15.62, III. 15.91.

I. Sn : Cl = 1 : 2.14. II. Sn : Cl = 1 : 1.96.

⁴⁾ Im krystallisierten, benzol-freien Zustande kommt die volle koordinative Ab-sättigung der Zinnatome vielleicht dadurch zustande, daß die einzelnen innerkomplexen Moleküle nebenvalenz-artig ineinandergreifen.

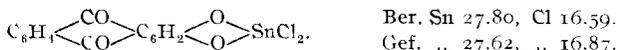
⁵⁾ O. Dimroth, A. **446**, 100 [1926].

⁶⁾ Wir danken auch an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, für die Überlassung von technischem Naphthazarin.

Das Benzol wird von der Zinnverbindung recht fest gebunden; selbst bei 110° tritt nur ein langsamer Gewichtsverlust ein.

Zum Vergleich mit der Naphthazarin-Zinnverbindung wurde nach den Angaben der Literatur⁷⁾ auch die Chinizarin-Zinnverbindung dargestellt. Sie bildet ein bordeauxrotes, krystallinisches Pulver, welches vor der Analyse bei 110° getrocknet wurde; es war dann benzol-frei.

0.2871 g Sbst.: 0.1006 g SnO₂, 0.1958 g AgCl.



Ber. Sn 27.80, Cl 16.59.

Gef. „ 27.62, „ 16.87.

Sn : Cl = 1 : 2.05.

2. Verhalten des Naphthazarins gegen Pyridin.

Aus einer heißen Lösung des Naphthazarins (Wasserbad-Temperatur) in wenig reinem, über BaO getrocknetem Pyridin scheiden sich beim Erkalten nach kurzer Zeit glänzende, rotbraune, flache, durchsichtige Nadelchen ab, die auf Ton neben H₂SO₄ getrocknet werden. Die rotbraunen Krystalle sind stickstoff-frei (Mikro-N-Bestimmung); ein Pyridin-Salz liegt also nicht vor.

Werden die Krystalle auf einem Uhrglas über kleiner Flamme erwärmt, so schlägt die rotbraune Farbe plötzlich in die grüne Oberflächenfarbe des Ausgangsmaterials um. Unter dem Mikroskop sieht man, wie sich beim Erwärmen die zunächst durchsichtigen, flachen Nadeln plötzlich zu bewegen beginnen, hin und her springen, undurchsichtig werden und eine grüne Oberflächenfarbe annehmen, ohne dabei ihre Form zu ändern. Der Beginn der Umwandlung liegt, nach einer Beobachtung im Schmelzpunkts-Apparat, bei etwa 90°; beim Abkühlen kehrt sich die Erscheinung nicht wieder um. Es handelt sich hier wohl um einen Fall von Dimorphismus.

3. Molekulargewichts-Bestimmung der Päonol-Zinnverbindung.

Die Päonol-Zinnverbindung (X) wurde nach P. Pfeiffer⁸⁾ durch Einwirkung von SnCl₄ auf eine Lösung von Päonol in trockenem Benzol bei Wasserbad-Temperatur dargestellt. Farblose, glänzende Blättchen, die nach etwa 8-tägigem Stehen neben Phosphorpenoxyd und Paraffin im Vakuum-Exsiccator benzol-frei sind.

0.2801 g Sbst.: 0.1078 g SnO₂, 0.3054 g AgCl.

Ber. Sn 30.47, Cl 27.24. Gef. Sn 30.33, Cl 26.97.

Sn : Cl = 1 : 2.99.

Die Molekulargewichts-Bestimmung erfolgte im vollständig verschlossenen Beckmannschen Gefrierapparat, der mit einer magnetischen Rührvorrichtung versehen war. Als Lösungsmittel diente geschmolzenes Naphthalin, welches zweimal destilliert, mehrere Male aus Methylalkohol umkrystallisiert, dann fein gepulvert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpenoxyd aufbewahrt worden war.

Zur Kontrolle der Reinheit des Naphthalins wurde zunächst das Molekulargewicht des Benzils bestimmt: 0.5365 g Benzil in 14.32 g Naphthalin: $\Delta t = 1.235^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 210. Gef. Mol.-Gew. (unter Benutzung der Konstante 69) 209.

⁷⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 183 [1913]; S. 159 der betr. Abhandlung ist die Farbe der Zinnverbindung des Chinizarins irrtümlicherweise als violett-schwarz angegeben, auf S. 183 ist die Farbenangabe richtig.

⁸⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 160 [1913].

⁹⁾ K. v. Auwers, Ztschr. physikal. Chem. **18**, 598 [1895].

Molekulargewicht des Päonol-Zinnchlorids: I. 0.3722 g Zinnverbindung in 14.21 g Naphthalin: $\Delta t = 0.490^{\circ}$. — II. 0.5552 g Zinnverbindung in 14.24 g Naphthalin: $\Delta t = 0.713^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 390.5. Gef. Mol.-Gew. 369, 377.

4. Molekulargewichts-Bestimmung der Zinnverbindung des Salicylsäure-methylesters.

Die nach P. Pfeiffer dargestellte SnCl_2 -Verbindung des Salicylsäure-methylesters (XI) bildete farblose, glänzende Blättchen, die mit absol. Benzol gewaschen und auf Ton im Vakuum neben Phosphorperoxyd und Paraffin getrocknet wurden.

0.3260 g Sbst.: 0.1303 g SnO_2 , 0.3715 g AgCl .

Ber. Sn 31.61, Cl 28.26. Gef. Sn 31.50, Cl 28.19.

Sn : Cl = 1 : 3.00.

Molekulargewichts-Bestimmung: I. 0.0588 g Zinnverbindung in 13.57 g Naphthalin: $\Delta t = 0.070^{\circ}$. — II. 0.1036 g Zinnverbindung in 13.59 g Naphthalin: $\Delta t = 0.120^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 376. Gef. Mol.-Gew. 427, 438.

15. Ernst Wilke-Dörfurt und Günther Balz: Über einige organische Salze der Borfluorwasserstoffsäure.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie
d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter haben eine Reihe organischer Perchlorate dargestellt. Seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze beschäftigt¹⁾, haben wir eine sehr weitgehende Analogie der beiden Säuren HClO_4 und HBF_4 in ihren Verbindungs-Typen aufgefunden und sie weiter verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß den von K. A. Hofmann und Arnoldi²⁾ dargestellten, schwerlöslichen Diazonium-Perchloraten ganz ähnliche Borfluoride entsprechen. Wir haben das Benzol- und *o*-Toluoldiazonium-Borfluorid bereitet. In der Borfluorwasserstoffsäure glauben wir ein Reagens gefunden zu haben, mit dessen Hilfe man bequem und gefahrlos Diazoniumsalze isolieren kann. Die entsprechenden Perchlorate sind wegen ihrer Explosivität für solche Zwecke weniger geeignet und die bisher üblichen Methoden zur Isolierung von Diazoniumsalzen alle mehr oder weniger kostspielig. Über die Diazonium-Borfluoride wird man den BF_4 -Komplex in organische Verbindungen einführen können.

K. A. Hofmann, Roth, Höbold und Metzler³⁾ haben eine Anzahl ziemlich schwerlöslicher Perchlorate organischer Stickstoffbasen beschrieben und die Verwendung von Perchlorsäure zur Unterscheidung von Alkaloiden empfohlen, von denen einige schwerlösliche Perchlorate bilden. Wir haben festgestellt, daß sich in ganz entsprechender Weise gewinnen lassen: ein Neurin-, Tetramethyl- und Tetraäthyl-ammonium-Borfluorid, ferner, daß sich Chinidin, Brucin, Strychnin, Morphin und Cocain der Borfluorwasserstoffsäure gegenüber genau so verhalten wie gegenüber

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924]; Chem.-Ztg. **1924**, 426.

²⁾ B. **39**, 3146 [1906].

³⁾ B. **43**, 2624 [1910].