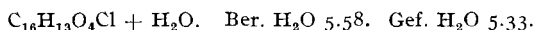
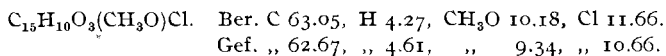


und Äther unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist purpurrot gefärbt, die Farbe schlägt aber auf Zusatz von Natriumacetat in ein dunkles Weinrot um, das dann weiterhin auf Zusatz von Alkali in dunkelviolettblau übergeht.

0.0710 g luft-trockne Sbst. verloren beim Trocknen im Toluol-Bade 0.0039 g an Gewicht.



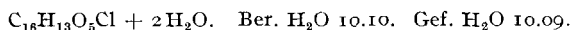
0.0463 g getrocknete Sbst.: 0.1064 g CO_2 , 0.0191 g H_2O . — 0.1174 g getrocknete Sbst.: 0.0830 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1264 g getrocknete Sbst.: 0.0536 g AgCl (nach Carius).



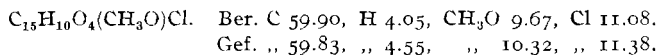
Reduktion von Hesperitin.

1 g Hesperitin ergab, analog wie das Naringenin behandelt, 0.22 g eines Farbstoffs, der gereinigt dunkelrote, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 231—232° (unt. Zers.) bildete. Er ist in Wasser, Salzsäure und Äther unlöslich, löst sich aber in Alkohol mit gelbstichig roter Farbe leicht auf. Die Lösung wird auf Zusatz von Natriumacetat oder Alkali orangegelb gefärbt, während mit Ammoniak keine auffallende Veränderung eintritt.

0.2696 g luft-trockne Sbst. verloren im Toluol-Bade 0.0272 g.



0.0516 g getrocknete Sbst.: 0.1132 g CO_2 , 0.0210 g H_2O . — 0.1090 g getrocknete Sbst.: 0.0851 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1480 g getrocknete Sbst.: 0.0681 g AgCl (nach Carius).



Absorptionsspektren der Flavyliumsalze.

Die photographische Aufnahme der Absorptionsspektren der oben dargestellten Flavyliumsalze (s. Fig. 1 und 2 auf S. 1649) wurde im Laboratorium von Hrn. Prof. Y. Shibata am Chemischen Institut der hiesigen Universität mit einem Adam-Hilgerschen Quarz-Spektrographen ausgeführt. Platte panchromatisch, Lichtquelle Eisenfunken (4 Ampère), Elektroden-Entfernung 1 cm, Lösungsmittel Alkohol.

250. Eduard Hertel und Heinz Kurth: Über nitroide und chinoide Nebenvalenz-Bindung.

(Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Auf Grund der Anschauung, die Nebenvalenzkräfte in den Molekül-Verbindungen gingen von bestimmten Atomen bzw. Atomgruppen, sog. Additionszentren, in den Komponenten aus, war es möglich, eine strenge Systematik der anorganisch-organischen und der rein organischen Molekül-Verbindungen zu schaffen¹⁾. Darüber hinaus hat die Theorie von der Lokalisation und der spezifischen Wirkung der Nebenvalenzkräfte²⁾

¹⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927.

²⁾ P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 275 [1924]. Dasselbst alles Nähere über die Theorie.

heuristischen Wert, wofür z. B. die Auffindung der Komplex-Isomerie³⁾ spricht. Stellt man sich auf den Boden der Pfeifferschen Theorie, so ist es bei Molekül-Verbindungen, in denen eine Komponente mehrere Additionszentren hat, vielfach nicht ohne weiteres zu entscheiden, welches die Bindung der anderen Komponente bewirkt. Ein Beispiel für einen solchen Fall bieten die Molekül-Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 2.7-Dinitro-anthrachinon, dem sog. Fritzscheschen Reagens⁴⁾, das in der Geschichte der höheren Kohlenwasserstoffe eine Rolle gespielt hat. Für das Zustandekommen dieser Molekül-Verbindungen wurden bisher die beiden Nitrogruppen verantwortlich gemacht. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob zwei Nitrogruppen, die in der 2.7-Stellung des Anthrachinons stehen, ein gemeinschaftliches Restaffinitätsfeld erzeugen können, das aromatische Kerne zu binden vermag. Bekannt ist⁵⁾, daß zwei Nitrogruppen im gleichen Kern in *meta*- oder *para*-Stellung zueinander im allgemeinen ein derartiges Feld bilden. Das Feld metaständiger Nitrogruppen wird durch das Dazwischentreten einer Methylgruppe⁶⁾, sowie einer Methoxygruppe⁷⁾ gestört, durch eine Hydroxylgruppe jedoch nicht. Wie verhält es sich nun mit zwei Nitrogruppen, die in verschiedenen Kernen eines mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffs stehen? Zur Beantwortung dieser Frage nahmen wir nach der Methode von H. Rheinboldt⁸⁾ Zustandsdiagramme folgender Systeme auf: 1.8-Dinitro-naphthalin und Stilben, 1.5-Dinitro-naphthalin und Stilben, *m, m'*-Dinitro-diphenyl-methan und Naphthalin. Der Verlauf der drei Kurven zeigt, daß Molekül-Verbindungen bei diesen Systemen nicht existieren. Mit 1.8- und 1.5-Dinitro-naphthalin, *m, m'*-Dinitro-diphenyl-methan, sowie 2.7-Dinitro-fluoren einerseits, zahlreichen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten andererseits wurden präparative Versuche zur Darstellung von Molekül-Verbindungen angestellt, die durchweg negativ verliefen. Wir schließen, daß zwei Nitrogruppen, die in verschiedenen Kernen stehen, kein gemeinschaftliches Restfeld bilden.

Auch die Gruppierung *m*-Nitro-Carbonyl-*m'*-Nitro, die in Verbindungen wie *m, m'*-Dinitro-benzophenon und 2.7-Dinitro-fluorenon vorhanden ist, erzeugt kein gemeinschaftliches Restaffinitätsfeld, wie aus präparativen Versuchen und dem Verlauf der Auftau- und Schmelzkurven der Systeme: *m, m'*-Dinitro-benzophenon und Naphthalin, 2.7-Dinitro-fluorenon und Stilben hervorgeht. Die Schmelzen aller bisher genannten Systeme sind fast farblos, auch im Schmelzfluß bilden sich keine Molekül-Verbindungen.

Die Bildung der Molekül-Verbindungen mit Fritzsches Reagens kommt also nicht durch ein nitroides Restaffinitätsfeld zustande. Vielmehr können wir zeigen, daß diese Molekül-Verbindungen chinhydron-artigen Charakter haben. Anthrachinon bildet mit Kohlenwasserstoffen keine Molekül-Verbindungen. Die Einführung von Halogenatomen in Benzochinon befähigt dieses zur Bildung von tieffarbigen Molekül-Verbindungen, wie sie von

³⁾ E. Hertel, B. **57**, 1559 [1924], A. **451**, 179 [1926].

⁴⁾ J. Fritzsche, Jahresber. Chem. **1867**, 603.

⁵⁾ Siehe P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbb. S. 359ff.

⁶⁾ R. Kremann und Mitarbeiter, M. seit 1904.

⁷⁾ E. Hertel, Habilitationsschrift, Bonn 1925.

⁸⁾ H. Rheinboldt, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925].

P. Pfeiffer⁹⁾ isoliert werden konnten. Führt man in die Benzolkerne des Anthrachinons Chloratome ein, so erhält man ebenfalls Körper, die im Schmelzfluß Molekül-Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden, wie die tiefe Farbe geschmolzener Mischungen zeigt. Mit Zunahme der Zahl der Chloratome im Anthrachinon vertieft sich die Farbe der Schmelzen wie folgende Tabelle zeigt:

von	Farbe der Schmelzen von Gemischen		
	mit 2.7-Dichlor-anthrachinon	mit 1.2.3.5.6.7.8-Heptachlor-anthrachinon	mit 1-Nitro-anthrachinon
Naphthalin	gelblich	gelb	orange
Fluoren	hellorange	orange	schwarzrot
Acenaphthen	tieforange	orangerot	schwarzrot
Anthracen	blutrot	dunkelrot	schwarzrot

Die Einführung einer einzigen Nitrogruppe in das Anthrachinon läßt mit Kohlenwasserstoffen Schmelzen von tieferer Farbe entstehen, als sie die Schmelzen des Heptachlor-anthrachinons mit Kohlenwasserstoffen aufweisen.

Einführung negativer Substituenten in die Seitenkerne des Anthrachinons stärkt also dessen chinoides Restaffinitätsfeld, sodaß Molekül-Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet werden können. Bei den bisher genannten Systemen treten die Molekül-Verbindungen nur im Schmelzfluß auf, ohne krystallisationsfähig zu sein. Beim Erkalten krystallisieren die Komponenten nebeneinander aus, das Krystallgemisch ist farblos.

Auftau-Schmelzdiagramme wurden aufgenommen von den Systemen:

- Anthrachinon und Stilben,
- 2.7-Dichlor-anthrachinon und Stilben,
- 2.7-Dichlor-anthrachinon und Hexamethyl-benzol,
- 2.7-Dichlor-anthrachinon und Anthracen,
- 2.7-Dichlor-anthrachinon und α -Naphthol,
- Heptachlor-anthrachinon und β -Naphthylamin.

Der Kurvenverlauf weist auf das Vorhandensein eines Eutektikums hin.

Die Einführung von zwei Nitrogruppen in je einen Seitenkern des Anthrachinons stärkt das chinoide Restaffinitätsfeld so erheblich, daß die Molekül-Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen nun auch im krystallisierten Zustand existenzfähig sind¹⁰⁾.

Ähnlich wie die Derivate des Anthrachinons verhalten sich die des Phenanthrenchinons. P. Pfeiffer¹¹⁾ stellte 1916 eine Verbindung des Phenanthrenchinons mit Hexamethyl-benzol dar. Mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Acenaphthen, entstehen keine Molekül-Verbindungen. Schmelzen von Gemischen des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinons mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sind tieffarbig, beim Erstarren verblassen sie, krystallisierte Molekül-Verbindungen treten nicht auf. Dagegen kann vom 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon eine Molekül-Verbindung mit Acenaphthen erhalten werden, und 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon bildet u. a. Verbindungen mit Acenaphthen, Anthracen und

⁹⁾ P. Pfeiffer, A. 404, 17 [1914], 412, 291 [1916].

¹⁰⁾ J. Fritzsche, loc. cit. ¹¹⁾ P. Pfeiffer, A. 412, 296 [1916].

Fluoren, die gut krystallisieren. Die Verbindungen des 4.5-Dinitro-phenanthrenchinons und des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinons mit Acenaphthen enthalten die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1, die Verbindungen des 2.7-Dinitro-phenanthrenchinons mit Anthracen und Fluoren im Verhältnis 1:2.

2.6.7-Trinitro-fluorenon bildet mit Stilben eine gut krystallisierte Molekül-Verbindung im Verhältnis 1:1. Auch aus Lösungen des 2.3.6.7-Tetranitro-fluorenon mit Stilben und Anthracen krystallisieren tiefgefärbte Molekül-Verbindungen aus. Diese dürften als Analoga zu den von P. Pfeiffer¹²⁾ erhaltenen chinhydron-artigen Molekül-Verbindungen des Perchlor-indons mit Acenaphthen beispielsweise anzusehen sein.

Beschreibung der erhaltenen Molekül-Verbindungen.

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-Acenaphthen (1:1): Dunkelrote Krystallblättchen, Schmp. 255°. Ber. N 6.2, gef. N 6.4%.

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-Fluoren (1:2): Rötlich-gelbe Kryställchen, Schmp. 270°. Ber. N 4.4, gef. N 4.3%.

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-Anthracen (1:2): Dunkelviolette Kryställchen, Schmp. 250. Ber. N 4.3, gef. N 4.6%.

4.5-Dinitro-phenanthrenchinon-Acenaphthen (1:1): Rote Kryställchen, Schmp. 165°. Nach Ausziehen des Acenaphthens mit Äther bleiben 64.8% Dinitrophenanthrenchinon zurück, theoret. 65.9%.

2.6.7-Trinitro-fluorenon-Stilben (1:1): Rote Kryställchen, Schmp. 148°. Ber. N 8.48, gef. N 8.35%.

Die erwähnten Zustandsdiagramme finden sich in der Dissertation des einen¹³⁾ von uns.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, Juni 1928.

251. Eduard Hertel und Hans Kleu: Über Komplexsalze amphoterer Oxy-chinolin-Derivate.

(Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Gibt man zu der Lösung von 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin Kupfersulfat-Lösung, so erhält man einen amorphen Niederschlag, der durch nachfolgendes Erhitzen in ein gelbes, krystallines Produkt übergeht und das — vermutlich innerkomplexe — Kupfersalz des Dibrom-oxy-chinolins ist. Dieses Kupfersalz löst sich in starker Salzsäure mit gelbgrüner, in Bromwasserstoffsäure mit tiefvioletter, in Jodwasserstoffsäure mit dunkelroter Farbe. Analog verhält sich das Kupfersalz des 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolins, nur sind die Farbtöne etwas heller. Nach dem Einengen krystallisieren aus den sauren Lösungen gut ausgebildete Krystalle aus. So wurde eine Reihe von Körpern erhalten, die als 5.7-Dibrom- (resp. -Dichlor)-8-oxy-chinolin-Salze der Kupferchlor- resp. -brom- resp. -jodwasserstoffsäure aufzufassen sind, und den Ammonium- bzw. Alkalisalzen dieser Säuren entsprechen dürften.

¹²⁾ P. Pfeiffer, A. 440, 241 [1925].

¹³⁾ H. Kurth, Dissertat., Bonn 1928.