

somit kein gemischtes Essigsäure-carbonsäure-anhydrid vor, wie z. B. im Essigsäure-[acetyl-anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-mono-lacton]-anhydrid<sup>11)</sup>.

Das Diacetylderivat entsteht auch bei längerem Kochen von Anthrachinon-1.2-dicarbon-säure-anhydrid (0.5 g) mit Natriumhydrosulfit (0.7 g), Eisessig (1 g) und viel Essigsäure-anhydrid (25 g).

**377. Roland Scholl und Oskar Böttger:  
Verhalten von Anthrachinon-carbonsäuren gegen Natriumhydro-sulfit und über Anthranol- $\alpha$ -carbonsäure-lactone (unter Mit-wirkung von Johannes Horn†),**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

In mehreren Mitteilungen<sup>1)</sup> über Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbon-säure-lactone ist an den Beispielen der Anthrahydrochinon-1-car-bonsäure, -1.2-, -1.4- und -1.5-dicarbon-säure gezeigt worden, daß diese Säuren, wie man sie aus den kalt bereiteten alkalischen Hydrosulfit-Küpen beim Ansäuern erhält, durch Essigsäure-anhydrid, z. T. schon durch heiße Salzsäure, leicht lactonisiert werden. Als wir die aus den mehr oder weniger hoch erhitzten alkalischen Hydrosulfit-Küpen der Anthrachinon- $\alpha$ -carbon-säuren-gefällten Küpensäuren mit Essigsäure-anhydrid lactonisieren wollten, erhielten wir Ergebnisse, die von den eben genannten verschieden waren und uns veranlaßten, die Verhältnisse bei der Anthrachinon-1.5-dicar-bonsäure genauer zu untersuchen.

Aus Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure,  $C_{16}H_8O_6$ , in alkalischer Lösung entsteht mit Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur eine rote, luft-empfindliche Küpe, aus der Salzsäure, wie a. a. O. ausgeführt, einen violetten Niederschlag von Anthrahydro-chinon-1.5-dicarbon-säure fällt. Erhitzt man aber die rote alkalische Lösung auch nur 1 Min. zum Sieden, dann ist sie viel weniger luft-empfindlich geworden und gibt nun nach dem Erkalten mit Salzsäure an Stelle des violetten einen ziegelrotbraunen Niederschlag von ganz anderen Eigen-schaften. Da er in indifferenten Mitteln unlöslich ist, kann er nicht durch Krystallisieren gereinigt werden. Siedendes Essigsäure-anhydrid nimmt ihn in Lösung und scheidet beim Erkalten gelbbraune, goldglänzende Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_5$  aus. Die Substanz zeigt sowohl die Eigenschaften eines gemischten Anhydrids mit Essigsäure als auch die Eigenschaften eines Lactons. In kalter verd. Natronlauge nur lang-sam löslich, wird sie durch siedende 50-proz. Essigsäure unter Abspaltung von Essigsäure zu einer gelbbraunen Lactonsäure  $C_{16}H_8O_4$  hydrolysiert<sup>2)</sup>; die in kalter Natronlauge leicht löslich ist und, mit Natronlauge kurz erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in eine orangefarbene Dicarbon-säure  $C_{16}H_{10}O_5$

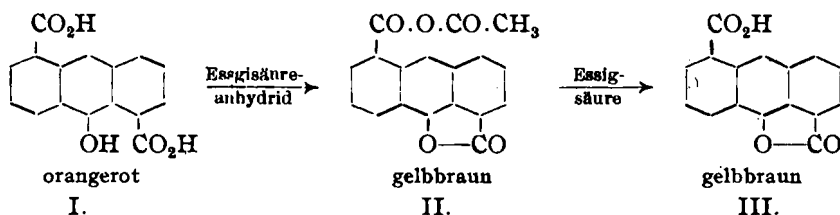
<sup>11)</sup> B. 63, 2138 [1930].

<sup>1)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 616 [1929]; Scholl, Böttger, B. 63, 2128, 2432 [1930]; vergl. auch Scholl, Renner, B. 62, 1278 [1929] und Scholl, Wanke, B. 62, 1424 [1929].

<sup>2)</sup> s. die analogen Spaltungen der gemischten Essig-Anthrachinon-carbonsäuren, Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 107 [1929].

übergeht, deren alkalische Lösung aus der Verbindung  $C_{18}H_{10}O_5$  mit heißer Natronlauge auch direkt entsteht. Die Dicarbonsäure  $C_{18}H_{10}O_5$  kann nichts anderes als Anthranol-1.5-dicarbonsäure (I) sein, denn sie wird in alkalischer Lösung an der Luft zu Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure,  $C_{18}H_8O_6$ , oxydiert.

Die Vorgänge liegen nun klar zutage. Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure wird in alkalischer Lösung durch Natriumhydrosulfit in der Hitze leicht über die Anthrahydrochinon-Stufe hinweg zu Anthranol-1.5-dicarbonsäure (I) reduziert. Diese wird durch Essigsäure-anhydrid zugleich lactonisiert und in das gemischte Anhydrid des Anthranol-1.5-dicarbonsäure-lactons mit Essigsäure (II) verwandelt, dieses durch Erhitzen mit 50-proz. Essigsäure zu Anthranol-1.5-dicarbonsäure-lacton (III) hydrolysiert und diese Lacton-carbonsäure durch Natronlauge in Anthranol-1.5-dicarbonsäure (I) zurückverwandelt:



Wir haben hier einen der nicht allzu häufigen Fälle vor uns, in denen alkalisches Natriumhydrosulfit mit großer Leichtigkeit über die Anthrahydrochinon-Stufe hinaus reduziert, eine Reaktion, die, wie wir weiterhin festgestellt haben, auch bei Anthrachinon-1-carbonsäure, -1.4- und -1.2-dicarbonsäure, aber nicht mit derselben Leichtigkeit verläuft<sup>3)</sup>.

Während die 1.4-Dicarbonsäure durch alkalische Hydrosulfit-Lösung leicht bis zur Anthranol-Stufe reduziert wird, bedarf es bei der 1-Mono- und 1.2-Dicarbonsäure längeren Erhitzens. Das Produkt aus der 1-Carbonsäure war so uneinheitlich, daß wir von einer näheren Untersuchung Abstand nahmen! E. de Barry Barnett, Cook und Grainger<sup>4)</sup> erhielten durch Reduktion dieser Säure in Eisessig mit Zinn und Salzsäure die schon bekannte, der Lacton-Bildung unzugängliche Anthron-(bzw. Anthranol)-(10)-1-carbonsäure neben dem Lacton der 9.10-Dihydro-anthranol-(9)-1-carbonsäure.

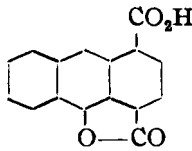
Aus Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure haben wir durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge durch 5 Min. langes Kochen und entsprechende Weiterbehandlung die Anthranol-1.4-dicarbonsäure in hellfleischfarbenen Nadeln und daraus die Lacton-carbonsäure (IV) in roten Nadeln ohne Schwierigkeit erhalten können.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure läßt sich durch Hydrosulfit und Natronlauge erst durch längeres Kochen zur Anthranol-Stufe reduzieren.

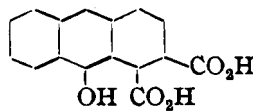
<sup>3)</sup> Über die Reduktion von Anthrachinon selbst, von Oxy- und Sulfo-anthrachinonen bis zur Anthranol-Stufe durch alkalische Hydrosulfit-Lösung, s. z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 242053 (Höchst), Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 532 [1910—1912]; K. H. Meyer, Sanders, A. 420, 114 [1920]; Battagay, Hueber, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 1094 [1923] (C. 1924, I 2741); in neutraler oder schwach saurer Flüssigkeit z. B. Dtsch. Reichs-Pat. Anm. I 35806 [1928] der I.-G. Farbenindustrie A.-G.; vergl. auch Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 147.

<sup>4)</sup> B. 57, 1775 [1924].

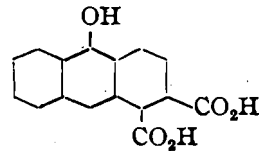
Die erhaltene gelbe Rohsäure ist zweifellos eine Mischung von Anthranol(9)- und Anthranol-(10)-1.2-dicarbonsäure,  $C_{16}H_{10}O_5$  (V und VI); denn sie gibt mit Essigsäure-anhydrid 2 Verbindungen, eine von der Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_4$  (dunkelrote Nadeln) und einem Acetylkörper



rot  
IV.



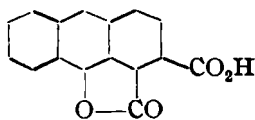
gelb  
V.



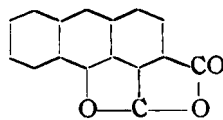
gelb  
VI.

$C_{16}H_{10}O_5$  (gelbe Nadeln), von denen die erste durch weiteres Behandeln mit Essigsäure-anhydrid nicht in die zweite verwandelt werden kann. Die zwei Körper lassen sich schwer und nur mit erheblichen Verlusten voneinander trennen. Wir haben sie daher nicht genauer untersucht, glauben aber ihre Konstitution doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit festlegen zu können.

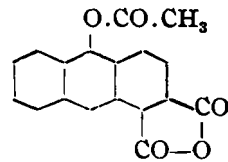
1. Die dunkelrote Verbindung  $C_{16}H_8O_4$  muß aus V oder VI durch Verlust von 1  $H_2O$  entstanden sein. Wenn aus VI, könnte sie nur das entsprechende Dicarbonsäure-anhydrid sein. Daß diese Anhydrid-Bildung mit einer Farbvertiefung von gelb in dunkelrot verbunden sein würde, ist unwahrscheinlich. Wenn aus V entstanden, könnte sie entweder eine Lacton-carbonsäure (VII) oder wiederum ein Säure-anhydrid sein. Die einfache Anhydrid-Formel wäre aber hier nicht nur wegen der Farbvertiefung unwahrscheinlich, sondern auch, weil nach allgemeiner Erfahrung und den besonderen Erfahrungen mit Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-anhydriden<sup>6)</sup> ein solches Anhydrid in die Lacton-carbonsäure VII oder wie diese selbst in deren Pseudoform, das Lactol-anhydrid (VIII), übergehen würde.



VII.



VIII. OH



IX.

Die Formel VIII scheint uns in der Tat nach den Beobachtungen über die Lactonisierung der orangefarbenen Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure zur blauen Pseudo- oder Lactol-anhydrid-Form des Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-lactons<sup>6)</sup> der beste Ausdruck für die Tatsachen zu sein. Sie erklärt (wie allerdings auch die Formel VII) den Übergang von gelb in rot (auch das in Stellung 4 carboxylierte Lacton IV ist rot); sie erklärt darüber hinaus aber, warum die Verbindung in verdünntem Ammoniak nur langsam in Lösung geht. Mit heißer Natronlauge entsteht eine

<sup>6)</sup> Nach Scholl, Hass, Meyer (B. 62, 108, 113, 114 [1929]) werden Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure-anhydride (einfache und gemischte) durch Natriumhydrosulfid in neutraler oder ammoniakalischer Lösung oder in Eisessig in Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone verwandelt.

<sup>6)</sup> Scholl, Böttger, B. 63, 2432 [1930].

relativ luft-beständige rote Lösung, aus der Salzsäure einen gelben Körper abscheidet, wahrscheinlich die reine Anthranol-(9)-1.2-dicarbonensäure. Diese Säure gibt mit siedendem Eisessig oder Trichlor-benzol wieder das rote Lactolanhydrid (VIII), wurde aber aus Substanzmangel nicht weiter untersucht.

2. Die gelbe Acetylverbindung  $C_{18}H_{10}O_6$  muß sich, da nicht aus der roten Verbindung  $C_{16}H_8O_4$  erhältlich, von der Anthranol-(10)-1.2-dicarbonensäure (VI) ableiten. Da Anthrachinon-1.2-dicarbonensäure, wie Hr. Otto Benndorf hier festgestellt hat, sehr leicht durch siedendes Essigsäure-anhydrid in das früher durch Erhitzen bereitete Anthrachinon-1.2-dicarbonensäure-anhydrid<sup>7)</sup> verwandelt wird, dürfte kaum zweifelhaft sein, daß die gelbe Acetylverbindung der Formel IX entspricht. In heißer Natronlauge geht sie viel mehr gelbstichig rot in Lösung als die rote Verbindung  $C_{16}H_8O_4$ . Auch diese alkalische Lösung ist relativ luft-beständig und gibt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich der reinen Anthranol-(10)-1.2-dicarbonensäure. Auch hier mußte wegen Substanzmangels auf nähere Untersuchung verzichtet werden.

In den hier behandelten Anthranol- $\alpha$ -carbonsäure-lactonen liegen die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse vor. Es ist bemerkenswert, daß Anthranol- $\alpha$ -sulfonsäuren mit entsprechender Gruppierung nach de Barry Barnett<sup>8)</sup> keine Neigung zur Bildung von Sultonen erkennen lassen.

### Beschreibung der Versuche.

Gemischtes Anhydrid von Anthranol-1.5-dicarbonensäure-lacton und Essigsäure (II).

Man kocht 3 g über das Säure-chlorid gereinigter Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure<sup>9)</sup> in 100 ccm 6-proz. Natronlauge im stickstoff-gefüllten Kolben 3 Min. mit 5 g Natriumhydrosulfit, fällt nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure, filtriert von der ziegelrotbraunen Anthranol-dicarbonensäure (s. u.) ab, preßt diese auf porösem Ton ab und trocknet im Vakuum (3 g). Die Säure geht, mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, als gemischtes Essigsäure-Lacton-carbonsäure-Anhydrid (II) in Lösung und scheidet sich als solches aus der filtrierten und erkalteten Lösung in goldglänzenden, gelbbraunen, länglichen Tafeln ab. Für die Analyse wurde nochmals aus 40 ccm Essigsäure-anhydrid umkristallisiert. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 285° unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen. Ausbeute 60%.

0.1485 g Sbst.: 0.3857 g  $CO_2$ , 0.0428 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{10}O_6$  (306.08). Ber. C 70.57, H 3.29. Gef. C 70.84, H 3.23.

Sie wird durch verd. Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Abspaltung von Essigsäure und Aufspaltung des Lacton-Ringes hydrolysiert. Es entsteht die rote alkalische Lösung der Anthranol-1.5-dicarbonensäure (s. u.).

### Anthranol-1.5-dicarbonensäure-lacton (III).

Man kocht das gemischte Anhydrid des Anthranol-1.5-dicarbonensäure-lactons (II) etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 50-proz. Essigsäure, filtriert von

<sup>7)</sup> B. 44, 2997 [1911].

<sup>8)</sup> B. 57, 1776 [1924].

<sup>9)</sup> Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 112 [1929].

der Lacton-carbonsäure (III) ab, wäscht diese und trocknet. Sie kristallisiert aus 250 Tln. siedendem Trichlor-benzol (Sdp. 213<sup>0</sup>) in goldglänzenden, gelbbraunen Nadeln, wird oberhalb 310<sup>0</sup> dunkel und zersetzt sich, ohne zu schmelzen.

0.1550 g Sbst.: 0.4132 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264.06). Ber. C 72.71, H 3.05. Gef. C 72.70, H 2.95.

Die gelbbraune Lacton-carbonsäure löst sich, im Gegensatz zu ihrem gemischten Anhydrid mit Essigsäure, leicht schon in kalter verd. Natronlauge. Die rote alkalische Lösung enthält das Natriumsalz der Anthranol-1.5-dicarbon-säure.

#### Anthranol-1.5-dicarbon-säure (I).

Man erhitzt reine Lacton-carbonsäure (III) mit 10-proz. Natronlauge zum Sieden, läßt abkühlen, fällt die Anthranol-1.5-dicarbon-säure mit konz. Salzsäure, wäscht den orangeroten Niederschlag gut aus und trocknet. Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern unter Schwärzung oberhalb 310<sup>0</sup>.

0.1553 g Sbst.: 0.3858 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (282.08). Ber. C 68.07, H 3.57. Gef. C 67.75, H 3.48.

Sie ist unlöslich in indifferenten organischen Mitteln. Ihre Lösung in verd. Natronlauge ist orangerot, wird beim Erwärmen erheblich dunkler und bildet an der Luft anthrachinon-1.5-dicarbon-saures Natrium zurück, aber viel langsamer als die alkalische Lösung der Anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-säure<sup>10)</sup>.

#### Anthranol-1.4-dicarbon-säure-lacton (IV).

Man kocht 3 g Anthrachinon-1.4-dicarbon-säure in 100 g 6-proz. Natronlauge im stickstoff-gefüllten Kolben 5 Min. mit 5 g Natriumhydro-sulfit, fällt nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure, sammelt die graugelbe rohe Anthranol-1.4-dicarbon-säure auf dem Filter, wäscht gut mit Wasser nach, preßt sie auf porösem Ton ab und trocknet im Vakuum. Zur Lactonisierung löst man 1 g davon rasch in 40 ccm siedendem Essigsäure-anhydrid, filtriert, versetzt das rote Filtrat mit dem gleichen Volumen siedendem Eisessig und kocht noch einmal kurz auf. Nach dem Erkalten scheidet sich die Lacton-carbonsäure (IV) in roten Nadeln aus. Ausbeute 75% d. Th. Für die Analyse wurde nochmals aus etwa 600 Tln. Eisessig um-kristallisiert.

28.80, 3.821 mg Sbst.: 76.62, 10.150 mg CO<sub>2</sub>, 8.14, 1.095 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264.06). Ber. C 72.71, H 3.05. Gef. C 72.56, 72.44, H 3.16, 3.21.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in organischen Mitteln, leicht in verd. Natronlauge, spielend leicht in verd. Ammoniak zu orangeroten, verhältnismäßig luft-beständigen Lösungen<sup>11)</sup>. Sie ist sublimierbar und bei 325<sup>0</sup> noch nicht geschmolzen.

<sup>10)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 616 [1929].

<sup>11)</sup> Elbs gibt an, daß bei der Reduktion von Anthrachinon-1.4-dicarbon-säure mit Zinkstaub und Ammoniak zu Anthracen-1.4-dicarbon-säure nebenher eine ammoniak-lösliche Lactonsäure entstehe, macht aber keine weiteren Angaben (Journ. prakt. Chem. [2] 41, 31 [1890]). Vielleicht war dieses Nebenprodukt das oben beschriebene Anthranol-1.4-dicarbon-säure-lacton.

## Anthranol-1.4-dicarbonssäure.

Man reinigt entweder die vorhin erwähnte rohe Anthranol-1.4-dicarbonssäure durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder, besser, löst die Lacton-carbonsäure IV unter Wasserstoff in heißer 10-proz. Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus 80 Tln. siedendem Eisessig. Schwach fleischfarbene Nadeln, löslich in heißem Alkohol und Trichlor-benzol (Sdp. 213°), in anderen Mitteln schwer. Sie werden im Schmelzpunkts-Röhrchen gegen 250° dunkelrot (Lactonisierung), ohne zu schmelzen. Die Analyse ergibt infolge der Veränderlichkeit der Substanz (beim Wägen ist dauernde Gewichtszunahme zu beobachten) leicht zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff.

0.1488 g Sbst.: 0.3722 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (282.08). Ber. C 68.07, H 3.57. Gef. C 68.22, H 4.10.

Sie gibt mit Ammoniak und Natronlauge ziemlich luft-beständige, orange-rote Lösungen, wie die Lacton-carbonsäure.

## Derivate der Anthranol-1.2-dicarbonssäuren.

Anthrachinon-1.2-dicarbonssäure ist mit alkalischem Hydrosulfit viel weniger leicht zur Anthranol-Stufe reduzierbar als die 1.4- und 1.5-Dicarbonssäure. Man erhitzt 5 g 1.2-Dicarbonssäure in 300 ccm 10-proz. Natronlauge mit 20 g Natriumhydrosulfit eine Stunde zum Sieden (rote Lösung) und fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Salzsäure. Die rohe Anthranol-1.2-dicarbonssäure ist gelb. Sie wurde gewaschen und getrocknet, dann in siedendem Essigsäure-anhydrid aufgenommen, worin sie blutrot in Lösung geht. Beim Erkalten scheiden sich 2 Verbindungen in roten und gelben Krystallen aus (65 Gewichtsprozent), die wegen der geringen Unterschiede in der Löslichkeit schwer und nur mit erheblichen Verlusten zu trennen sind. In einem Ansätze konnten durch Umkrystallisieren der Mischung aus 120 Tln. siedendem Benzol sofort, in einem anderen Ansätze erst durch nochmaliges Umkrystallisieren des ersten Krystallisates aus 70 Tln. Eisessig einheitliche Krystalle der roten

*Pseudo- oder Lactol-Form des Anthranol-(9)-1.2-dicarbonssäure-lactons (VIII)*, gewonnen werden. Für die Analyse wurde es nochmals aus 250 Tln. Eisessig umkrystallisiert.

28.42 mg Sbst.: 75.53 mg CO<sub>2</sub>, 7.86 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264.06). Ber. C 72.71, H 3.05. Gef. C 72.48, H 3.10.

Die Verbindung bildet dunkelrote Nadeln, schmilzt bei 278° und löst sich in Benzol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid dunkelrot ohne Fluorescenz.

Die erste Benzol-Mutterlauge wurde eingengt, die daraus erhaltene Krystallmischung in gepulvertem Zustande mit 100 Tln. siedendem Benzol ganz kurz ausgezogen und sofort filtriert. Aus dem erkalteten Filtrate schied sich das

*Acetyl-anthranol-(10)-1.2-dicarbonssäure-anhydrid (IX)*

in gelben Nadeln aus und wurde nochmals aus 220 Tln. Benzol umkrystallisiert.

28.50 mg Sbst.: 73.55 mg CO<sub>2</sub>, 8.56 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Sbst.: 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (306.08). Ber. C 70.57, H 3.29. Gef. C 70.38, 70.41, H 3.36, 3.31.

Der Acetylkörper schmilzt bei 266–267<sup>0</sup>, löst sich ziemlich leicht in siedendem Benzol, weniger leicht in Essigester gelb mit grüner Fluorescenz, in Eisessig und Essigsäure-anhydrid ohne Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure gelb. In Natronlauge und Ammoniak geht er bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, in alkoholischer Lauge rasch orangefarben als anthranol-(10)-1.2-dicarbonsaures Salz in Lösung.

### 378. Eduard Hertel und Georg H. Römer: Über die Konkurrenz zwischen Haupt- und Nebenvalenz-Feldern.

(Eingegangen am 30. August 1930.)

Eine Molekülverbindung ist ein Körper, der aus zwei verschiedenen Molekülarten in stöchiometrischem Verhältnis zusammengesetzt ist, ein eigenes von dem der Komponenten unabhängiges Krystallgitter aufbaut<sup>1)</sup> und in Lösung, wie beim Verdampfen unter Befolgung des Massenwirkungsgesetzes<sup>2)</sup> in die Komponenten zerfällt. Die Kräfte, die für das Zustandekommen der Molekülverbindungen verantwortlich zu machen sind, werden als Nebenvalenz- oder Restaffinitäts-Kräfte bezeichnet.

Nach einer von A. Werner<sup>3)</sup> aufgestellten und von P. Pfeiffer<sup>4)</sup> präzisierten Theorie gehen die Nebenvalenz-Kräfte von ganz bestimmten Atomen oder Atomgruppen im Molekül aus. In der Umgebung solcher Molekülteile ist ein räumliches Kraftfeld ausgebildet, das spezifisch wirkt. Durch Absättigung der von den „Additions-Zentren“ verschiedener Moleküle ausgehenden Nebenvalenz-Kräfte kommt es zur Bildung von Molekülverbindungen.

Läßt man zwei Molekülarten (Komponenten) aufeinander einwirken, die beide Träger mehrerer Additions-Zentren sind, so konkurrieren deren Kraftfelder miteinander. Es kann in flüssiger Phase (Schmelze oder Lösung) zur Einstellung von Gleichgewichten kommen (Komplex-Tautomerie, Ley und Grau<sup>5)</sup>, E. Hertel<sup>6)</sup>). E. Hertel ist es außerdem gelungen, Komplex-Isomere im krystallisierten Zustand zu isolieren.

Enthält ein Molekül außer einem Additions-Zentrum noch ein reaktionsfähiges Atom (bzw. Atomgruppe), so besteht die Möglichkeit, daß bei der Einwirkung dieser Molekülart auf eine zweite, in ähnlicher Weise mit Additions-Zentrum und reaktionsfähiger Gruppe ausgestattete Molekülart die von den Additions-Zentren ausgehenden, nach Absättigung strebenden Nebenvalenz-Kräfte und die von den reaktionsfähigen Atomen ausgehenden, nach Umsatz strebenden Kräfte miteinander in Konkurrenz treten.

Das Molekül der einen Art  $M_1$  sei Träger eines Additions-Zentrums  $A_1$  und eines reaktionsfähigen Atoms (Atomgruppe)  $R_1$ , sein Symbol

<sup>1)</sup> E. Hertel u. Kleu, Ztschr. physikal. Chem. 1930, im Druck.

<sup>2)</sup> Halban u. Zimpelmann, Ztschr. physikal. Chem. 117, 461 [1925].

<sup>3)</sup> A. Werner, B. 42, 4324 [1909].

<sup>4)</sup> P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. 137, 275 [1924].

<sup>5)</sup> H. Ley u. R. Grau, Ztschr. physikal. Chem. 100, 271 [1922].

<sup>6)</sup> E. Hertel, A. 451, 179 [1926]; B. 57, 1559 [1924].