

254. Kurt Brass und Emanuel Tengler: Über die Änderung des Additionsvermögens von Chinonen durch Einführung von Substituenten.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie der Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Molekülverbindungen der Chinone mit anorganischen Metallsalzen und Säuren sind noch nicht allzuvieler bekannt¹⁾. In dieser Richtung sind untersucht worden *p*-Benzochinon, α -Naphthochinon, β -Naphthochinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon. J. Knox und H. R. Will²⁾, welche die basischen Eigenschaften des Phenanthrenchinons untersuchten, scheinen die letzte Arbeit in diesem Gebiete veröffentlicht zu haben. Die oben angeführten Chinone sind größtenteils unsubstituiert, während von substituierten Chinonen fast nur Methyläther der Oxy-anthrachinone³⁾ untersucht wurden. In diesen Fällen handelt es sich um Substituenten (Methoxyl), die an der Bindung der Metallsalz-Moleküle nicht direkt beteiligt sind.

In der vorliegenden Untersuchung sind ebenfalls substituierte Chinone dieser Art auf ihr Verhalten gegenüber anorganischen Metallsalzen geprüft worden. Dabei ist die Frage aufgeworfen worden, ob derartige Substituenten (Halogene, Aminogruppe, Hydroxylgruppe) einen Einfluß haben auf das Verhältnis der Addenden der entstehenden Molekülverbindung. In den Salz-Verbindungen (und Säure-Verbindungen) der Aldehyde und Ketone nimmt man an, daß die Salz-Moleküle (oder Säure-Moleküle) an den Carbonyl-Sauerstoff gebunden seien, und nach der Anschauung von G. Urban⁴⁾ gehen in den Chinhydrone des α -Naphthochinons die Partialvalenzen dieses Chinons nur von den Sauerstoffatomen und nicht auch von den Kohlenstoffatomen des chinoiden Ringes aus. Wird in Analogie dazu angenommen, daß die Affinitäts-Absättigung des Metallatoms in den Molekülverbindungen der Chinone mit Metallsalzen nur an den Sauerstoffatomen der Chinone stattfindet, so können in die Chinone eingeführte Substituenten (die an der Bindung der Metallsalz-Moleküle nicht beteiligt sind), sofern sie keine sterische Hinderung hervorrufen, an dieser Affinitäts-Absättigung und damit auch an dem Verhältnis der die betreffenden Molekülverbindungen zusammensetzenden Komponenten nichts ändern. Wenn man sich aber vorstellt, daß die Affinitäts-Absättigung des Metallatoms durch die Gesamtheit der Restvalenzen des ungesättigten Chinon-Moleküls erfolgt, dann könnten in das letztere eingeführte Substituenten an diesem Zustande, bzw. an dem Verhältnis der Addenden wohl eine Änderung hervorrufen; denn der Gesamtsättigungsgrad eines Moleküls wird durch eingeführte Substituenten ohne Zweifel geändert. Auch W. Schlenk⁵⁾ und ebenso K. H. Meyer⁶⁾ nehmen an, daß die Tendenz der Chinone zur Addition eine Funktion ihres gesamten Moleküls ist; der letztere glaubt allerdings, daß man vielleicht berechtigt ist, den Ort der Absättigung am Keton-Sauerstoff anzunehmen.

¹⁾ s. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 100.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 850 [1919]; C. **1920**, I 218.

³⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 137 [1913]; O. Fischer u. H. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 297 [1912].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **28**, 299 [1907].

⁵⁾ A. **368**, 285 [1909].

⁶⁾ B. **43**, 157 [1910].

Der Aufbau von Molekülverbindungen letzterer Art ist dann so gedacht, wie z. B. jener der Additionsprodukte aus Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen, deren Bildung auf der Absättigung von Affinitäts-Beträgen zwischen Nitrogruppe und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht, oder, anders ausgedrückt, wie von Molekülverbindungen, in denen das gemeinschaftliche Affinitätsfeld der Nitrogruppen von dem Affinitätsfeld eines Teiles oder der Gesamtheit der ungesättigten Ringkohlenstoffatome abgesättigt wird⁷⁾. Zu der gleichen Klasse von Molekülverbindungen gehören auch u. a. die Verbindungen der Polynitrophenole mit aromatischen Aminen, und zwar die „Nitro-phenol-Verbindungen zweiter Art“, in denen das gemeinschaftliche Restfeld der Nitrogruppen der phenolischen Komponenten gegen die Residual-Affinitäten der Brückenbindungen im Kern der Aminokomponente abgesättigt ist⁸⁾. In unserem Fall würde das Metallatom die Rolle der Nitrogruppen und das ungesättigte Chinon-Molekül die Rolle der Kohlenwasserstoffe, bzw. der aromatischen Amin-Komponente übernommen haben.

Das Verhältnis der eine bestimmte Chinon-Metallsalzverbindung zusammensetzenden Addenden sei 1:1. Die Frage geht nun dahin, ob dieses Verhältnis das gleiche bleiben wird, wenn das gleiche, jedoch substituierte Chinon unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Metallsalz wie oben eine Molekülverbindung bildet. Tritt bei Anwendung des substituierten Chinons eine Änderung dieses Verhältnisses ein, dann wird man nicht von Affinitäts-Absättigung am Sauerstoff sprechen können, sondern muß annehmen, daß das Affinitätsfeld des Metallatoms durch das „polyatomare“ Affinitätsfeld des gesamten Chinons abgesättigt wird.

In einer Arbeit über die Halochromie der Chinone hat K. H. Meyer⁹⁾ festgestellt, daß *p*-Benzochinon, α -Naphthochinon, β -Naphthochinon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon u. a. fähig sind, mit Säuren oder gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbindungen zu bilden, deren Farbe bedeutend tiefer ist, als die der freien Chinone. Sie sind als lockere Additionsverbindungen anzusehen. Es wurden die Doppelsalze mit Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid dargestellt. Vom Chloranil und vom Tetrachlor-*o*-chinon ließen sich keine Doppelsalze isolieren, woraus geschlossen wurde, daß die Einführung von Halogen die Basizität der Chinone und damit ihre Fähigkeit, Farbsalze zu bilden, bedeutend zu vermindern scheint. Man könnte aber auch annehmen, daß in diesen perhalogenierten Chinonen das Affinitätsfeld des gesamten Chinons so schwach geworden ist, daß dadurch die Fähigkeit, Metallsalze zu addieren, verloren gegangen ist. Auch sterische Hinderungen könnten zur Begründung des Ausbleibens der Addition von Metallsalzen herangezogen werden.

Wie sich die Verhältnisse der Addenden in den Metallsalz-Verbindungen von halogenierten Chinonen und von Amino-chinonen gegenüber jenen der Metallsalz-Verbindungen der unsubstituierten Chinone ändern, geht aus den vorliegenden Untersuchungen hervor.

α -Naphthochinon gibt mit Antimonpentachlorid ein rotes Salz, $C_{10}H_6O_2, 2SbCl_5$ ¹⁰⁾. 2,3-Dibrom- α -naphthochinon verbindet sich da-

⁷⁾ P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, loc. cit., S. 338.

⁸⁾ P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, loc. cit., S. 344 ff. u. E. Hertel, A. 451, 179 [1927].

⁹⁾ B. 41, 2568 [1908].

¹⁰⁾ K. H. Meyer, loc. cit.

gegen mit Antimonpentachlorid im Verhältnis 1 : 1; auch dieses Salz ist rot. Das unsubstituierte Chinon vermag also 2 Mol. des Metallsalzes zu binden, das dibromierte aber nur eines. Ähnliche Verhältnisse sind beim Phenanthrenchinon festgestellt worden, welches sich mit Zinntetrachlorid zu einem grünen Salz¹⁰⁾ im Verhältnis 1 : 1 verbindet. Führt man ein Bromatom in das Phenanthrenchinon ein, so wird der Gesamtbetrag an freier Valenz des Chinons so sehr verringert, daß 2 Mol. des halogenierten Chinons nötig sind, um 1 Mol. Zinntetrachlorid zu binden. Denn die grüne Molekülverbindung von Monobrom-phenanthrenchinon und Zinntetrachlorid besitzt die Zusammensetzung $2C_{14}H_7O_2Br, SnCl_4$. Mit Antimonpentachlorid aber verbindet sich Monobrom-phenanthrenchinon im Verhältnis 1 : 1. Ob darin ein Absinken der Additionsfähigkeit des Chinons gegenüber Antimonpentachlorid zu erblicken ist, läßt sich nicht sagen, weil eine Molekülverbindung aus unsubstituiertem Phenanthrenchinon und Antimonpentachlorid noch nicht hergestellt wurde.

In der Anthrachinon-Reihe sind mehrere Molekülverbindungen mit Antimonpentachlorid hergestellt worden. Die Grundlage bildete das aus Anthrachinon selbst und Antimonpentachlorid erhaltliche rote Salz von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2, 2SbCl_5$. 1 Mol. Anthrachinon bindet also 2 Mol. Antimonpentachlorid. Bei Einführung von einem Chloratom kehrt sich das Verhältnis um; das entsprechende Salz des 1-Chloranthrachinons hat die Zusammensetzung $2C_{14}H_7O_2Cl, SbCl_5$. Eigenartig ist es, daß bei Einführung von einem Jodatome das Verhältnis der Addenden sich abermals ändert, indem die Molekülverbindung aus 2-Jodanthrachinon die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_2J, SbCl_5$ besitzt. Es dürfte dies zurückzuführen sein auf die größere Haftfestigkeit, also stärkere Energiebeanspruchung des Chlors in aromatischen Chlorverbindungen¹¹⁾. Das Verhältnis 1 : 1 finden wir ferner wieder in den Antimonpentachlorid-Salzen von 1.2-Dibromanthrachinon und 2.3-Dibromanthrachinon. Die genannten Salze der Anthrachinon-Reihe sind durchwegs rot. Bemerkenswert ist, daß 1.2-Dibromanthrachinon weder mit Eisen(III)-chlorid noch mit Aluminiumchlorid eine Verbindung gab, während 2.3-Dibromanthrachinon sowohl mit $FeCl_3$ als auch mit $AlCl_3$ Salze lieferte, in denen das Verhältnis zwischen Chinon und Metallsalz 2 : 1 beträgt.

Eine Sonderstellung nimmt die grüne Verbindung ein, die das unsubstituierte Anthrachinon mit Zinn(IV)-chlorid eingeht, denn es kommt ihr die Zusammensetzung $2C_{14}H_8O_2, SnCl_4$ zu. Während 1 Mol. Anthrachinon 2 Mol. $SbCl_5$ zu binden vermag, sind 2 Mol. Anthrachinon nötig, um nur 1 Mol. $SnCl_4$ zu binden. Antimon und Zinn verhalten sich also dem unsubstituierten Anthrachinon gegenüber verschieden. 1-Chloranthrachinon reagiert mit Zinn(IV)-chlorid nicht und 1-Jodanthrachinon gibt mit ihm lediglich eine halochrome Färbung. Das Absinken des Additionsvermögens gegenüber Zinn(IV)-chlorid bei Einführung von Halogen ist daraus ebenso deutlich zu ersehen wie aus der Zusammensetzung der eben besprochenen Antimonpentachlorid-Salze. Geht man aber jetzt zu den Dibromanthrachinonen über, so tritt eine Steigerung der Additions-

¹¹⁾ A. von Weinberg, B. 53, 1528 [1920], berechnet die zur Spaltung in Atome erforderliche Energie bei der aromatischen C—Cl-Bindung zu 119.5, bei der C—J-Bindung zu 54.5.

fähigkeit von Anthrachinon gegenüber Zinn(IV)-chlorid ein: Die entstehenden Salz-Verbindungen sind im Verhältnis 1:1, also genau so aufgebaut, wie die entsprechenden Antimonpentachlorid-Salze¹²⁾.

In der Perylenchinon-Reihe ist eine Verminderung der Additionsfähigkeit darin zu erkennen, daß das 3.10-Perylenchinon Zinntetrachlorid im Verhältnis 1:1 zu binden vermag, und daß seine Salze mit Eisen(III)-chlorid sowie mit Aluminiumchlorid im Verhältnis 2:1 aufgebaut sind ($2C_{20}H_{10}O_2, FeCl_3$ und $2C_{20}H_{10}O_2, AlCl_3$), während Dibrom-3.10-perylenchinon in Nitro-benzol mit Zinntetrachlorid und Eisen(III)-chlorid nur schwache Halochromie-Erscheinungen, mit Aluminiumchlorid überhaupt keine Änderungen gibt¹³⁾.

Wir stellen also im Verhältnis halogenerter Chinone zu Metallsalzen in den oben erwähnten Fällen fest, daß die Gesamtheit der freien Affinitäten der untersuchten Chinone durch die substituierend eingeführten Halogenatome eine Änderung erfährt, und daß infolgedessen die halogenierten Chinone sich mit Metallsalzen in anderen Verhältnissen verbinden als die unsubstituierten. Mit Ausnahme der oben genannten Fälle der Zinn(IV)-chlorid-Salze der Dibrom-anthrachinone vermögen die Chinone selbst durchwegs mehr Metallsalz zu binden als ihre Halogen-Derivate.

Daß aber diese Verminderung der Additionsfähigkeit der Chinone bei Einführung von Halogen nicht auf eine Verminderung ihrer Basizität zurückgeführt werden kann, das beweisen die Amino-anthrachinone (und wie noch zu erwähnen, auch die Oxy-anthrachinone), bei denen gleichfalls gegenüber dem unsubstituierten Chinon eine Verminderung der Fähigkeit, Metallsalze zu addieren, festgestellt wurde. Sowohl 1-Amino-anthrachinon als auch 2-Amino-anthrachinon verbinden sich mit Antimonpentachlorid im Verhältnis 1:1, also in dem gleichen Verhältnis, wie sich 2-Jod- und die Dibrom-anthrachinone mit Antimonpentachlorid verbinden, während sich, wie wir oben gesehen haben, das unsubstituierte Anthrachinon mit Antimonpentachlorid im Verhältnis 1:2 verbindet. Gewiß wird man den basischen Aminogruppen (in den Amino-anthrachinonen) nicht die Fähigkeit zuschreiben können, den basischen Charakter des Anthrachinons zu vermindern. Im Gegensatz zu diesem Verhalten der Amino-anthrachinone ist die Feststellung wichtig, daß die Aminogruppen der Amino-ketone Säuren glatt anlagern und daß die Zahl der gebundenen Säure-Moleküle (Überchlorsäure) gleich ist der Summe der vorhandenen Amino- und Ketogruppen¹⁴⁾.

Es hat sich ferner durch die Einführung von Hydroxylgruppen in halogenierte Chinone eine weitere Verminderung der Fähigkeit, Metallsalze zu addieren, erzielen lassen. So erhält man aus 2.3-Dibrom-chinizarin und Antimonpentachlorid eine Molekülverbindung $2C_{14}H_4O_2(OH)_2Br_2, SbCl_5$, und damit sind wir in der Lage, das Absinken des Additionsvermögens des Anthrachinons gegenüber Antimonpentachlorid durch Einführung von Substituenten in der folgenden Reihe verfolgen zu können:

Anthrachinon : Antimonpentachlorid = 1 : 2,

Dibrom-anthrachinon : Antimonpentachlorid = 1 : 1,

Dibrom-chinizarin : Antimonpentachlorid = 2 : 1.

¹²⁾ Auch Alizarin, 1.2-Dimethoxy-anthrachinon und Chinizarin verbinden sich mit $SnCl_4$ nach P. Pfeiffer, A. 398, 141 [1913], im Verhältnis 1:1.

¹³⁾ s. die voranstehende Abhandlung. ¹⁴⁾ P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, A. 441, 228 [1925].

Diese nach Einführung von Hydroxylgruppen eintretende Verminderung des Additionsvermögens hängt wohl damit zusammen, daß von den α -Hydroxylen des Chinizarins angenommen werden kann, daß ihre Wasserstoffatome innerkomplex an die benachbarten Carbonyl-Sauerstoffe gebunden sind. Dadurch wird aber von diesen Sauerstoffatomen Restvalenz beansprucht und damit auch die Gesamtheit der freien Affinität des Chinons verkleinert.

Weitere Beispiele für die gleiche Wirkung der Hydroxylgruppen sehen wir an einigen Zinntetrachlorid-Salzen. Beide, schon oben erwähnten, Dibrom-anthrachinone verbinden sich, wie die Versuche ergaben, mit Zinntetrachlorid genau so wie mit Antimonpentachlorid im Verhältnis 1:1. Die Einführung von Hydroxylgruppen in die Dibrom-anthrachinone führt nun hier zu der gleichen Verminderung der Additionsfähigkeit gegenüber Zinntetrachlorid, wie es oben die Antimonpentachlorid-Reihe ausdrückt. Denn sowohl 2,3-Dibrom-chinizarin als auch 3,4-Dibrom-alizarin binden Zinntetrachlorid im Verhältnis (Chinon zu Zinntetrachlorid) 2:1.

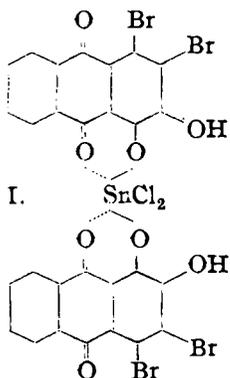
Die oben geschilderte Molekülverbindung des Dibrom-alizarins, $2C_{14}H_4O_2(OH)_2Br_2$, $SnCl_4$, gab Veranlassung zu dem Versuch, sie in ein inneres Zinnkomplexsalz des Dibrom-alizarins umzuwandeln, ähnlich wie das Additionsprodukt aus Alizarin-dimethyläther und Zinn(IV)-chlorid überführbar ist in ein $SnCl_3$ -Derivat des Alizarin- β -methyläthers, oder so, wie die (nicht isolierten) Additionsprodukte von Alizarin bzw. Chinizarin mit Zinn(IV)-chlorid in innere Zinnchlorid-Komplexsalze umgewandelt wurden¹⁵⁾.

Dieser Versuch war auch von Erfolg begleitet, als die bei gewöhnlicher Temperatur isolierbare Zinntetrachlorid-Verbindung des Dibrom-alizarins längere Zeit in siedendem Benzol behandelt wurde.

Ganz entsprechend der Zusammensetzung der primären Anlagerungsverbindung, $2C_{14}H_4O_2(OH)_2Br_2$, $SnCl_4$, handelt es sich in dem Komplexsalz wieder um das Verhältnis 2:1 der Komponenten. Wir haben es mit einer $SnCl_2$ -Verbindung zu tun, der in Analogie zu der Pfeifferschen Formulierung die nebenstehende Formel I zukommen würde. Die Darstellung des analogen $SnCl_2$ -Komplexsalzes des 2,3-Dibrom-chinizarins ist uns dagegen bis jetzt noch nicht gelungen.

Wir sind aber im Laufe der Untersuchung auch auf Fälle gestoßen, die ein Absinken der Additionsfähigkeit halogenierter Chinone gegenüber den nicht halogenierten nicht erkennen lassen. So verbindet sich nicht nur α -Naphthochinon, sondern auch

2,3-Dibrom- α -naphthochinon mit Zinntetrachlorid im Verhältnis 1:1. Ferner gilt das gleiche Verhältnis für die Molekülverbindung aus β -Naphthochinon und Zinntetrachlorid¹⁶⁾, sowie aus 3,4-Dichlor- β -naphthochinon und Zinntetrachlorid. Ferner wurde festgestellt, daß β -Naphthochinon sich mit Antimonpentachlorid in dem gleichen Verhältnis, nämlich 2:1, verbindet, wie es in der aus 3,4-Dichlor- β -naphthochinon und Antimonpentachlorid erhältlichen Additionsverbindung vorliegt. Schließlich finden wir die gleiche Erscheinung bei 3,10-Perylenchinon und Dibrom-3,10-perylenchinon, die sich beide mit Antimonpenta-



¹⁵⁾ P. Pfeiffer, A. 389, 141 [1913].

¹⁶⁾ K. H. Meyer, loc. cit.

chlorid im Verhältnis 1 : 1 verbinden¹⁷⁾. Prüft man allerdings die Beständigkeit dieser Verbindungen, so findet man diejenigen der unsubstituierten Chinone haltbar, die der halogenierten hingegen empfindlich, was im Grunde gleichbedeutend ist mit einer Abnahme der Additions-Tendenz der letzteren gegenüber den ersteren.

Aus den vorliegenden Verbindungen der Chinone und ihrer Derivate mit Metallsalzen kann im allgemeinen gefolgert werden, daß die Verbindungen mit Antimonpentachlorid sich am leichtesten bilden und am beständigsten sind. Dann folgen hinsichtlich der Leichtigkeit der Bildung und Beständigkeit die Zinntetrachlorid-Salze und schließlich die Eisen(III)-chlorid- und Aluminiumchlorid-Verbindungen. Sehr deutlich kommt dies z. B. zum Ausdruck im Verhalten von 1-Chlor-anthrachinon und von 2-Jod-anthrachinon einerseits gegenüber Antimonpentachlorid andererseits gegenüber Zinntetrachlorid. Mit Antimonpentachlorid reagieren beide im Verhältnis 1 : 1, mit Zinntetrachlorid reagiert 1-Chlor-anthrachinon überhaupt nicht und 2-Jod-anthrachinon gibt mit ihm in Lösung nur eine halochrome Rotfärbung. Eine Ausnahme ist darin zu erblicken, daß die Verbindung α -Naphthochinon-Zinntetrachlorid beständig und α -Naphthochinon-2 Antimonpentachlorid unbeständig ist, was aber wahrscheinlich mit der Anwesenheit von 2 Mol. des anorganischen Addenden zusammenhängt. Beachtenswert ist auch eine Verschiedenheit im Verhalten von α -Naphthochinon und β -Naphthochinon gegenüber Antimonpentachlorid. Während nämlich 1 Mol. α -Naphthochinon 2 Mol. Antimonpentachlorid zu binden vermag, sind vom β -Naphthochinon 2 Mol. nötig, um nur 1 Mol. Antimonpentachlorid zu binden.

Wir kommen zu dem Schluß, daß in der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine Verminderung des Additionsvermögens von Chinonen gegenüber Metallsalzen nach Einführung von Halogenen, der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe eintritt. Diese Erscheinung, die vor allem in der Antimonpentachlorid-Reihe in die Augen fällt, steht nicht im Einklang mit der Ansicht, daß in den Molekülverbindungen der Chinone mit Metallsalzen die Metallatome an die Carbonyl-Sauerstoffe gebunden sind. Es scheint vielmehr der Gesamtbetrag an freier Valenz des substituierten Chinons für die Absättigung des Metallatoms verantwortlich zu sein.

Eine Ausnahme machen die Zinn(IV)-chlorid-Salze dihalogenierter Anthrachinone, die eine Steigerung der Additionsfähigkeit des unsubstituierten Anthrachinons bei Einführung von Brom erkennen lassen. Darf man Restaffinitäts-Beträge, wie sie vereinzelt in halogenierten Kohlenwasserstoffen vorhanden sind¹⁸⁾, in bestimmten Fällen auch in den Halogenatomen halogenerter Chinone erwarten, dann wäre dies eine Erklärung für die erwähnte Steigerung des Additionsvermögens. Eine solche ist weiterhin auch in den Zinn(IV)-chlorid-Salzen von Alizarin und Chinizarin¹⁹⁾ festzustellen, so daß man vielleicht daraus schließen darf, daß die in den Phenolen angenommenen drei Additionszentren in den Oxy-chinonen auch vorhanden sind. Dagegen könnte das Absinken der Additions-Tendenz von Anthrachinon nach Einführung von Aminogruppen darauf zurückzuführen sein, daß von den auch in aromatischen Aminen angenommenen drei Ad-

¹⁷⁾ s. die voranstehende Abhandlung.

¹⁸⁾ P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 187, 283 [1924].

¹⁹⁾ zitiert S. 1658.

ditionszentren nur mehr eines, nämlich das der ungesättigten Ring-Kohlenstoffatome, übrig ist.

Wir werden weitere Versuche unternehmen, um den Einfluß möglichst verschiedenartiger Substituenten und der Stellung der Substituenten auf das Additionsvermögen von Chinonen gegenüber anorganischen und organischen Komponenten zu studieren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Molekülverbindungen.

Sie erfolgte nach den allgemeinen für die Isolierungen solcher Verbindungen geltenden Grundsätzen. An absolut wasser-freien Lösungsmitteln wurden angewendet Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Nitro-benzol. Man verwendete etwa 2–5 g der organischen Substanz und die entsprechende bzw. überschüssige Menge der anorganischen Komponente und arbeitete entweder bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur (höchstens 100°). Die erhaltenen Additionsprodukte schieden sich teils krystallisiert, teils in amorpher Form, in den meisten Fällen sofort nach dem Vermischen der Lösungen, sonst längstens beim Stehen über Nacht aus.

Beim Filtrieren von empfindlichen Molekülverbindungen bewährte sich eine Apparatur²⁰⁾, die es auch erlaubte, das Waschen der abgesaugten Krystalle im indifferenten Gas vorzunehmen. Nach dem Filtrieren, auf diese oder jene Art, erfolgte stets Trocknung der betreffenden Substanz im Vakuum-Exsiccator. Sämtliche Verbindungen wurden durch Bestimmung des Halogens, einige außerdem durch Bestimmung des Metalls oder der organischen Komponente analytisch festgelegt.

Dianthrachinon-Zinntetrachlorid, $2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, \text{SnCl}_4$: Dargestellt in Chloroform, wobei man orangegelbe Kryställchen erhält, oder durch Zuzügen von SnCl_4 zu einer ganz verdünnten, heißen, benzolischen Lösung und darauffolgendes tagelanges Stehen, wobei allmählich grüne Krystalle erhalten werden.

0.168 g Sbst. (aus Benzol): 0.1028 g Anthrachinon, 0.144 g $\text{AgCl} = 0.065$ g SnCl_4 . —
0.3365 g Sbst. (aus Chloroform): 0.2108 g Anthrachinon, 0.298 g $\text{AgCl} = 0.131$ g SnCl_4 .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, \text{SnCl}_4$. Ber. Anthrachinon 61.54, SnCl_4 38.46.
Gef. „ „ 61.19, 62.6, „ 38.69, 38.99.

Bis - 1 - Chlor - anthrachinon - Antimonpentachlorid, $2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$: 1-Chlor-anthrachinon²¹⁾ (Schmp. 160°) wurde in Chloroform gelöst und eine Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt. Feine, ziegelrote Kryställchen, leicht zersetzlich.

0.2894 g Sbst.: 0.2287 g $\text{AgCl} = 0.09495$ g SbCl_5 .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. SbCl_5 33.01. Gef. SbCl_5 : 32.9.

2-Jod-anthrachinon²²⁾-Antimonpentachlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$: Dargestellt in Chloroform-Lösung. Schwarze Kryställchen, die an der Luft rasch rot werden. Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

0.277 g Sbst.: 0.2794 g $\text{AgCl} = 0.1116$ g SbCl_5 .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. SbCl_5 39.6. Gef. SbCl_5 41.8.

²⁰⁾ Näheres s. Dissertat. E. Tengler, Prag, Deutsche Techn. Hochschule, 1931.

²¹⁾ *Frdl.*, Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **6**, 311 [1900–1902]; Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 131538; C. **1902**, I 1342; C. **1909**, I 414.

²²⁾ Schmp. 175–176°; F. Kaufler, B. **37**, 60 [1904].

1 - Amino - anthrachinon - Antimonpentachlorid, $C_{14}H_7O_2.NH_2$, $SbCl_5$: Man übergießt 1-Amino-anthrachinon²³⁾ (Schmp. 250⁰) mit Antimonpentachlorid, versetzt mit Chloroform, filtriert und wäscht abermals. Grau mit rötlichem Stich, nicht krystallisiert, ziemlich haltbar. Eine weitere Reinigung verträgt sie nicht.

0.1519 g Sbst.: 0.1967 g $AgCl = 0.03165$ g $SbCl_5$.

$C_{14}H_7O_2.NH_2, SbCl_5$. Ber. $SbCl_5$ 55.8. Gef. $SbCl_5$ 53.74.

2 - Amino - anthrachinon - Antimonpentachlorid, $C_{14}H_7O_2.NH_2$, $SbCl_5$: Aus 2-Amino-anthrachinon²⁴⁾ (Schmp. 304⁰) in Chloroform. Ziemlich haltbar, krystallisiert nicht, ist von rotbrauner Farbe.

0.1271 g Sbst.: 0.1688 g $AgCl = 0.0697$ g $SbCl_5$.

$C_{14}H_7O_2.NH_2, SbCl_5$. Ber. $SbCl_5$ 55.8. Gef. $SbCl_5$ 54.9.

1.2 - Dibrom - anthrachinon²⁵⁾ - Antimonpentachlorid, $C_{14}H_6O_2Br_2$, $SbCl_5$, $CHCl_3$: Dargestellt in Chloroform. Rote, gegen Luft-Feuchtigkeit sehr empfindliche Krystalle.

0.3641 g Sbst.: 0.3414 g $AgCl = 0.1414$ g $SbCl_5$.

$C_{14}H_6O_2Br_2, SbCl_5, CHCl_3$. Ber. $SbCl_5$ 38.02. Gef. $SbCl_5$ 38.84.

Die Verbindung ohne Krystall-Chloroform ist erhältlich durch Behandeln von festem 1.2-Dibrom-anthrachinon mit Antimonpentachlorid.

0.1142 g Sbst.: 0.1234 g $AgCl = 0.0502$ $SbCl_5$.

$C_{14}H_6O_2Br_2, SbCl_5$. Ber. $SbCl_5$ 44.84. Gef. $SbCl_5$ 44.73.

1.2 - Dibrom - anthrachinon - Zinntetrachlorid, $C_{14}H_6O_2Br_2$, $SnCl_4$: Die gelbe benzolische Lösung von 1.2-Dibrom-anthrachinon wird durch Zufügen von Zinntetrachlorid sofort schön rot. Die Färbung verschwindet aber nach längerem Stehen langsam wieder. Dabei fallen gelbe, sehr haltbare Knöllchen (unter dem Mikroskop kleine, hellgelbe, prismenförmige Krystalle) aus. Will man die Substanz aus Benzol umlösen, so wird sie zerlegt, und es krystallisiert schließlich 1.2-Dibrom-anthrachinon vom Schmp. 224.5⁰ aus.

0.3013 g Sbst.: 12.5 ccm $n/_{10}$ - $NaOH = 0.1251$ g $SnCl_4$, 0.1752 g Dibrom-anthrachinon.

$C_{14}H_6O_2Br_2, SnCl_4$. Ber. $SnCl_4$ 41.53, Dibrom-anthrachinon 58.47.

Gef. „ 39.21, „ „ 56.47.

$2C_{14}H_6O_2Br_2, SnCl_4$. Ber. $SnCl_4$ 25.2, Dibrom-anthrachinon 73.79.

2.3 - Dibrom - anthrachinon²⁶⁾ - Antimonpentachlorid, $C_{14}H_6O_2Br_2$, $SbCl_5$, $CHCl_3$: Dargestellt in Chloroform. Rote, empfindliche Kryställchen.

0.7139 g Sbst.: 0.5886 g $AgCl = 0.2782$ g $SbCl_5$.

$C_{14}H_6O_2Br_2, SbCl_5, CHCl_3$. Ber. $SbCl_5$ 38.02. Gef. $SbCl_5$ 38.96.

2.3 - Dibrom - anthrachinon - Zinntetrachlorid, $C_{14}H_6O_2Br_2$, $SnCl_4$: Wird 1 Mol. 2.3-Dibrom-anthrachinon²⁷⁾ (Schmp. 278⁰) in Toluol-Lösung mit 1 Mol. Zinntetrachlorid, in Toluol gelöst, zusammengebracht, so schlägt die gelbe Lösung sofort in rot um. Die rote Farbe verschwindet nach längerem Stehen wieder, während ein grünlichgelbes, sehr haltbares

²³⁾ Schmp. 256⁰; H. v. Perger, B. 12, 1567 [1879].

²⁴⁾ Schmp. 302⁰; H. v. Perger, B. 12, 1567 [1879].

²⁵⁾ Schmp. 224⁰; M. Battagay u. J. Claudin, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 1017 [1921]; C. 1922, I 747.

²⁶⁾ Literatur s. Fußnote ²⁵⁾.

²⁷⁾ Literatur s. bei 1.2-Dibrom-anthrachinon.

Produkt ausfällt. Unter dem Mikroskop lange, gut ausgebildete, grünliche Prismen.

0.2191 g Subst.: 15 ccm $n/10$ -NaOH = 0.0837 g SnCl₄.

C₁₄H₆O₂Br₂, SnCl₄. Ber. SnCl₄ 41.53. Gef. SnCl₄ 39.2.

Bis - 2.3 - Dibrom - anthrachinon - Aluminiumchlorid, 2 C₁₄H₆O₂Br₂, AlCl₃: Man arbeitet in benzolischer Lösung, wobei sofort Rotfärbung auftritt. Sehr haltbare Verbindung von gelblicher Farbe. Unter dem Mikroskop kleine, schwach gelbliche Kryställchen.

0.2402 g Subst.: 0.0146 g Al₂O₃ = 0.0382 g AlCl₃.

2 C₁₄H₆O₂Br₂, AlCl₃. Ber. AlCl₃ 15.43. Gef. AlCl₃ 16.9.

C₁₄H₆O₂Br₂, AlCl₃. Ber. AlCl₃ 26.73.

Bis - 2.3 - Dibrom - anthrachinon - Eisen(III) - chlorid, 2 C₁₄H₆O₂Br₂, FeCl₃: Auf die gleiche Weise wie die Aluminiumchlorid-Verbindung hergestellt. Grün, haltbar. Im Mikroskop grüne, prismenförmige Krystalle.

0.16 g Subst.: 0.0145 g Fe₂O₃ = 0.0293 g FeCl₃.

2 C₁₄H₆O₂Br₂, FeCl₃. Ber. FeCl₃ 18.16. Gef. FeCl₃ 18.92.

Bis - 2.3 - Dibrom - chinizarin - Antimonpentachlorid, 2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SbCl₅: 2.3-Dibrom-chinizarin²⁸⁾ wird in Chloroform suspendiert und mit Chloroform verdünntes Antimonpentachlorid hinzugefügt. Karmoisinrot, amorph, ziemlich beständig.

0.2368 g Subst.: 0.1629 g AgCl = 0.0676 g SbCl₅.

2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SbCl₅. Ber. SbCl₅ 27.2. Gef. SbCl₅ 28.55.

Bis-2.3-Dibrom-chinizarin-Zinntetrachlorid, 2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SnCl₄: Aus heißer, konz. Benzol-Lösung rotviolette, nicht sehr haltbare Substanz.

0.1672 g Subst.: 0.1273 Dibrom-chinizarin, 0.0875 g AgCl = 0.0216 g Cl, 0.0231 g SnO₂ = 0.0182 g Sn.

2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SnCl₄. Ber. Dibrom-chinizarin 75.38, Cl 13.37, Sn 11.25

Gef. „ „ 75.13 „ 12.95, „ 11.67.

Beim Versuch der Darstellung einer Zinnchlorid-Komplexsalzverbindung wurde Dibrom-chinizarin in Benzol gelöst und die Lösung am siedenden Wasserbade mit einer benzolischen Zinntetrachlorid-Lösung versetzt, wobei sie sofort prachtvoll karmoisinrot wurde. Nach 2-stdg. Erhitzen wurde die Färbung rotviolett und änderte sich auch während der weiteren 4 Stdn. Erhitzungsdauer nicht. Wir erhielten so ein rotviolettes, sehr haltbares, amorphes Produkt, das sich bei der Analyse als Molekülverbindung, nicht aber als Zinnchloridsalz erwies.

0.1523 g Subst.: 0.1146 g Dibrom-chinizarin, 0.0822 g AgCl = 0.02045 g Cl, 0.0219 g SnO₂ = 0.01733 g Sn.

2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SnCl₄. Ber. Dibrom-chinizarin 75.38, Cl 13.35, Sn 11.25.

Gef. „ „ 75.28, „ 13.36, „ 11.26.

Bis-3.4-Dibrom-alizarin-Zinntetrachlorid, 2 C₁₄H₄O₂(OH)₂Br₂, SnCl₄: Trocknes 3.4-Dibrom-alizarin²⁹⁾ (bzw. in Chloroform oder Benzol

²⁸⁾ C. Liebermann u. C. N. Riiber, B. 33, 1658 [1900].

²⁹⁾ s. Beilstein, VIII, S. 446.

suspendiertes) wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinntetrachlorid übergossen. Nicht sehr haltbares, rotbraunes, amorphes Pulver.

0.2014 g Sbst.: 0.1610 g Dibrom-alizarin, 0.099 g AgCl.

$2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Br}_2, \text{SnCl}_4$. Ber. Dibrom-alizarin 75.38, SnCl_4 24.62.

Gef. „ „ 76.16, „ 25.02.

Komplexes Zinn(II)-chlorid-Salz des 3.4-Dibrom-alizarins, $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Br}_4, \text{SnCl}_2$: Dibrom-alizarin wird in siedendem Benzol in Lösung gebracht und dann eine benzolische Zinntetrachlorid-Lösung hinzugefügt. Die Lösung wird sofort dunkelrotbraun. Nach 6-stdg. Kochen wird ein ziemlich haltbares, schwarzbraunes Pulver mit rotem Stich erhalten.

0.1483 g Sbst.: 0.1195 g Dibrom-alizarin, 0.0265 g AgCl = 0.0107 g Cl, 0.0233 g SnCl_2 = 0.0184 g Sn.

$\text{C}_{28}\text{H}_8\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Br}_4, \text{SnCl}_2$. Ber. Dibrom-alizarin 80.77, Cl 7.15, Sn 12.57.

Gef. „ „ 80.58, „ 7.23, „ 12.02.

Verhältnis Sn : Cl = 1 : 2.

α -Naphthochinon³⁰-Zinntetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2, \text{SnCl}_4$: In Benzol hergestellt; die Verbindung ist schwarz und so beständig, daß sie erst von kochendem Wasser zerlegt wird.

0.2001 g Sbst.: 0.2688 g AgCl = 0.1217 g SnCl_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2, \text{SnCl}_4$. Ber. SnCl_4 62.20. Gef. SnCl_4 60.85.

2.3 - Dibrom - α - naphthochinon - Antimonpentachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$: 2.3-Dibrom- α -naphthochinon³¹ (Schmp. 217⁰) wird in Chloroform in der Kälte mit Antimonpentachlorid versetzt. Schöne, granatrote Kryställchen. Sehr empfindlich.

0.2535 g Sbst.: 0.2575 g AgCl = 0.1071 g SbCl_5 .

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. SbCl_5 40.6. Gef. SbCl_5 42.44.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SbCl}_5$. Ber. SbCl_5 48.49.

2.3 - Dibrom - α - naphthochinon - Zinntetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SnCl}_4$: In Toluol dargestellt. Braunschwarze, amorphe Flocken, die ziemlich beständig sind.

0.1448 g Sbst.: 0.1347 g AgCl = 0.064 g SnCl_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SnCl}_4$. Ber. SnCl_4 45.14. Gef. SnCl_4 44.20.

Di- β -naphthochinon - Antimonpentachlorid, $2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2, \text{SbCl}_5$: Man fügt zu einer kaltgesättigten Lösung von β -Naphthochinon (Schmp. 115–120⁰) in Chloroform eine Lösung von Antimonpentachlorid in wenig Chloroform. Unter Erwärmung — die Farbe geht dabei über rot nach schwarz — fällt die schwarze Verbindung aus. Sehr beständig, aber nicht so beständig wie die Zinntetrachlorid-Verbindung von α -Naphthochinon.

0.118 g Sbst.: 0.2354 g AgCl = 0.0976 SbCl_5 .

$2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2, \text{SbCl}_5$. Ber. SbCl_5 48.49. Gef. SbCl_5 48.11.

Dichlor- β -naphthochinon-Zinntetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2, \text{SnCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6$: Zu 2 g in Benzol gelöstem Dichlor- β -naphthochinon³² (Schmp. 184⁰) werden 2 g Zinntetrachlorid, ebenfalls in benzolischer Lösung, hinzugefügt.

³⁰) Schmp. 125⁰.

³¹) O. Miller, B. 17, Ref. 356, [1884]; K. Brass u. L. Köhler, B. 54, 595 [1921]

³²) Th. Zincke, B. 19, 2499 [1886]; K. Brass u. G. Mosl, B. 59, 1271 [1926].

Blauschwarze Kryställchen. Im Vakuum-Exsiccator wird die Substanz rot, was auf Verlust von Krystall-Benzol zurückzuführen ist. Empfindlich.

0.1492 g blauschwarze Subst.: 0.567 g Dichlor- β -naphthochinon, 0.0721 g SnCl₄.
 C₁₀H₄O₂Cl₂, SnCl₄, 1¹/₂ C₆H₆. Ber. Dichlor- β -naphthochinon 38.6, SnCl₄ 43.05.
 Gef. „ „ „ 38.02, „ 44.3.

0.1179 g rote Subst.: 0.1208 g AgCl = 0.0555 g SnCl₄.
 C₁₀H₄O₂Cl₂, SnCl₄, C₆H₆. Ber. SnCl₄ 46.02. Gef. SnCl₄ 47.08.

Bis - Dichlor - β - naphthochinon - Antimonpentachlorid, 2 C₁₀H₄O₂Cl₂, SbCl₅: In Chloroform aus 2 Mol. Dichlor-naphthochinon und 1 Mol. Antimonpentachlorid. Ziemlich beständige, dunkel-violettblaue Kryställchen.

0.1432 g Subst.: 0.1305 g AgCl = 0.05414 g SbCl₅.
 2 C₁₀H₄O₂Cl₂, SbCl₅. Ber. SbCl₅ 39.5. Gef. SbCl₅ 37.81.

2 - Brom - phenanthrenchinon - Antimonpentachlorid, C₁₄H₇O₂Br, SbCl₅: Dargestellt in Chloroform oder durch Einwirken von Antimonpentachlorid auf festes 2-Brom-phenanthrenchinon (Schmp. 228°)²³⁾. Ziemlich haltbares, dunkelrotes Pulver.

0.2391 g Subst.: 0.3008 g AgCl = 0.1248 g SbCl₅.
 C₁₄H₇O₂Br, SbCl₅. Ber. SbCl₅ 50.87. Gef. SbCl₅ 52.20.

Bis - 2 - Brom - phenanthrenchinon - Zinntetrachlorid, 2 C₁₄H₇O₂Br, SnCl₄: 2 g Zinntetrachlorid, in Benzol gelöst, läßt man auf in Benzol suspendiertes 2-Brom-phenanthrenchinon (2 g) einwirken, oder man übergießt die organische Komponente in festem Zustande mit Zinntetrachlorid. Schmutziggriin, sehr empfindlich.

0.2059 g Subst.: 11.4 ccm n/10 = NaOH = 0.064 g SnCl₄.
 2 C₁₄H₇O₂Br, SnCl₄. Ber. SnCl₄ 31.08. Gef. SnCl₄ 31.17.

255. W. König, W. Kleist und J. Götze: *Über eine eigenartige Bildungsweise der einfachsten Thiocyanine*¹⁾.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie der Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 21. März 1931.)

In diesen Berichten²⁾ hat kürzlich R. Kuhn zusammen mit A. Winterstein und G. Balsar dargetan, daß die im Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 459 617 erstmalig beschriebene, der Indoleninrot-(Astraphloxin-)Synthese des einen von uns³⁾ nachgebildete Umsetzung von Nitriten mit Trimethyl- α -methylen-indolin resp. dessen Salzen nicht unter Bildung des aus Analogie-

²³⁾ Schmp. 233—234°; J. Schmidt u. E. Junghans, B. 37, 3558 [1904]; s. a. K. Brass u. E. Ferber, B. 55, 542 [1922].

¹⁾ Diplom-Arbeiten W. Kleist, Dresden 1927; J. Götze, Dresden 1929.

²⁾ B. 63, 3176 [1930].

³⁾ B. 57, 685 [1924].