

3,7 g Kaliumsalz wurden in etwa 200 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm konz. Ammoniak und 20 g Zinkstaub versetzt und 13 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, indem noch 100 ccm Ammoniak und 7 g Zinkstaub zugesetzt wurden. Man filtrierte, kochte das Zink mit Wasser aus, engte stark ein und wandelte das ausgeschiedene Ammonsalz (in der Mutterlange sind Brom und Schwefelsäure nachweisbar) in das Kaliumsalz um (Ausbeute 1,2 g), das mit Dimethylsulfat 1,05 g Methyl-ester gab. Schmelzp. 115,3—116,8°, aus Methylalkohol krystallisiert 117,8—118,3°. Der Phenanthren-3-sulfosäuremethylester schmilzt bei 119°, eine Mischprobe beider Körper bei 117,8—118,8°, nach Erstarren im Röhrchen wieder bei 118,3—118,8°. Die Bromphenanthrensulfosäure liefert also bei der Reduktion Phenanthren-3-sulfosäure und hat somit die oben angegebene Konstitution.

Zur Theorie der Farblacke, II;

von *P. Pfeiffer*

(nach Experimenten von *Ph. Fischer, J. Kuntner, P. Monti* und *Z. Pros*).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 4. April 1913.)

Theoretischer Teil.

In der ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich eine Reihe organischer Zinnverbindungen beschrieben, die zu den inneren Komplexsalzen gehören und dementsprechend in naher Beziehung zu den Farblacken stehen.

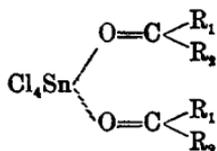
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2653 (1911).

Im folgenden soll nun an Hand eines inzwischen erheblich vermehrten experimentellen Materials eine zusammenfassende Darstellung der Theorie dieser Verbindungen gegeben werden. Dann soll gezeigt werden, daß Komplekssalzbildung und Bildung normaler Salze zwei Vorgänge sind, die, speziell in der Anthrachinonreihe, scharf auseinandergehalten werden müssen. Eine kurze, systematische Besprechung der Zinnderivate der Oxyacetophenone, Oxychalkone, Oxybenzophenone, Oxyxanthone und Oxyanthrachinone leitet zum experimentellen Teil der Arbeit über.

1. Konstitution und Bildungsweise der Zinnderivate der o-Oxyketone und o-Oxychinone.

Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an meine und meiner Mitarbeiter Studien über Halochromieerscheinungen an.¹⁾

Wir hatten gefunden, daß Verbindungen mit Carbonylgruppen (Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide) beim Behandeln mit Zinntetrachlorid ganz allgemein Additionsprodukte des Typus:

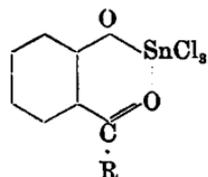


geben; die mehr oder weniger ausgeprägte Farbe derselben konnte auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt werden.

Als nun neben den verschiedenartigsten Ketonen gesättigter und ungesättigter Natur auch solche mit Oxy- und Methoxygruppen auf ihr Verhalten gegen Zinntetrachlorid geprüft wurden, zeigte es sich, daß speziell diejenigen Ketone und auch Chinone, welche eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, eine charakteristische Sonderstellung einnehmen. Erwärmt

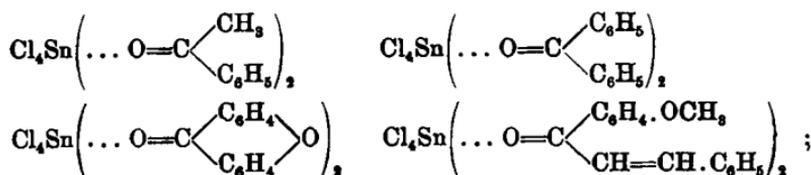
¹⁾ Diese Annalen 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

man sie in benzolischer Lösung oder Aufschlammung mit dem genannten Reagens, so gehen sie glatt in Substitutionsprodukte über, denen in den einfacheren Fällen die allgemeine Formel $C_6H_5 \begin{cases} OSnCl_3 \\ CO.R \end{cases}$ zukommt.¹⁾ Es liegt nun nahe anzunehmen, daß wir es hier mit inneren Kom-

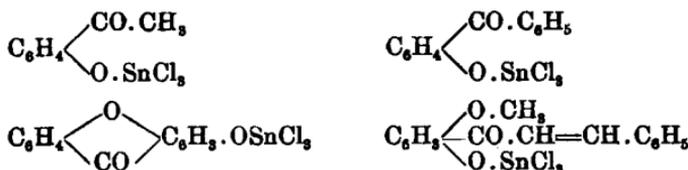
plexsalzen der Konstitution:  zu tun

haben, also mit Verbindungen, die nach der Theorie von Tschugaeff²⁾ und Werner³⁾ nahe verwandt mit den Farblacken, speziell den Zinnlacken, sein müssen. Daß diese Ansicht richtig ist, geht aus folgenden Tatsachen hervor.

Die Ketone: Acetophenon, Benzophenon, Xanthon und p-Methoxychalkon vereinigen sich mit Zinntetrachlorid zu den Molekülverbindungen:



ihre o-Oxyderivate lassen sich leicht in die Substitutionsprodukte:



¹⁾ Gewisse Polyoxyketone geben mit $SnCl_4$ Verbindungen mit der Gruppe $\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} \rangle SnCl_3$; näheres hierüber siehe in den Abschnitten 3. und 4. des theoretischen Teils.

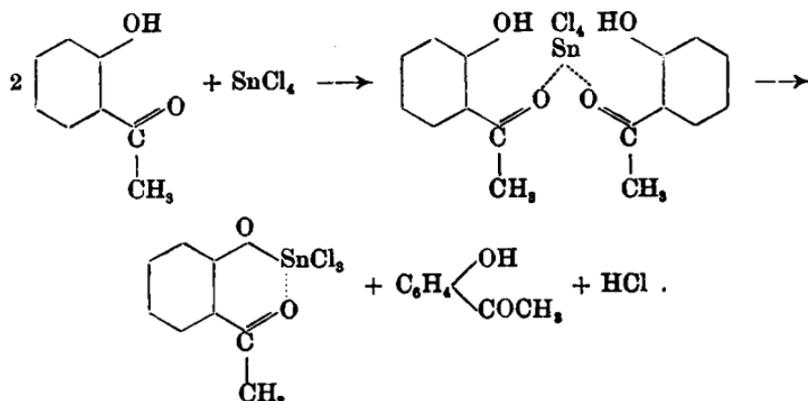
²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 75, 88 (1907).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1062 (1908).

überführen. Da nun bei den SnCl_4 -Verbindungen der hydroxylfreien Ketone sicher Carbonylsauerstoff und Zinn koordinativ miteinander verknüpft sind, so ist nicht einzusehen, weshalb entsprechende Nebervalenzbindungen nicht auch bei den SnCl_3 -Derivaten der Oxyketone vorhanden sein sollten, zumal sie sterisch durchaus möglich sind.

Hierzu kommt noch, daß die o-Oxyketone, wie z. B. o-Oxyacetophenon, Resacetophenon und Benzalpäonol, mit Zinntetrachlorid primär normale Additionsprodukte geben, aus denen die Substitutionsprodukte erst sekundär unter HCl-Abspaltung hervorgehen. Die erste Reaktionsphase bei der Einwirkung von SnCl_4 auf ein o-Oxyketon besteht also in der koordinativen Bindung von Zinn an Sauerstoff; daß diese Bindung beim Substitutionsvorgang wieder verschwindet, ist nicht anzunehmen.

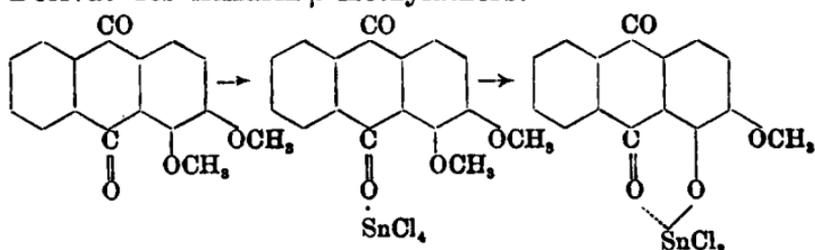
Die folgende Gleichung für die Entstehung der SnCl_3 -Verbindung des o-Oxyacetophenons möge das Gesagte veranschaulichen:



In diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten von Zinntetrachlorid gegen Alizarindimethyläther von Interesse. Läßt man SnCl_4 , gelöst in Benzol, bei gewöhnlicher Temperatur auf Alizarindimethyläther einwirken, so entsteht das leicht zu isolierende Additions-

produkt: $\text{SnCl}_4, \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{matrix}$; dieser Körper gibt

beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad Chlormethyl ab und es resultiert nun das SnCl_3 -Derivat des Alizarin- β -methyläthers:

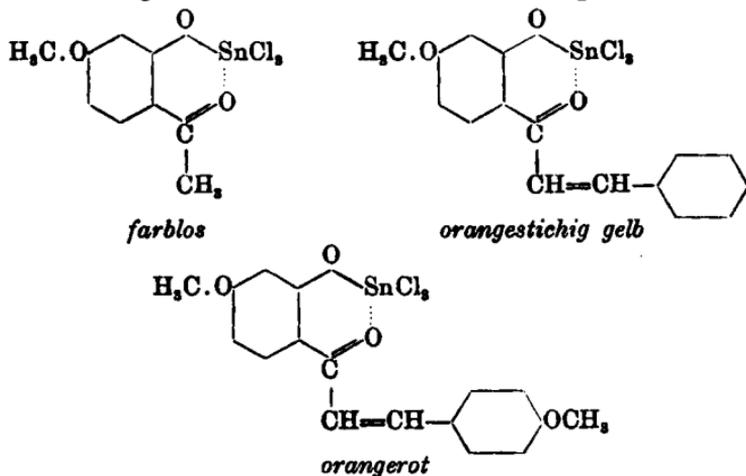


Es zeigt sich also, daß auch dann der Bildung eines SnCl_3 -Substitutionsproduktes die koordinative Anlagerung von SnCl_4 an ein Carbonylsauerstoffatom vorausgeht, wenn es sich um eine Entmethylierung handelt.¹⁾

Das Studium derartiger Prozesse wird sicherlich wesentlich zur Aufklärung der Substitutionsreaktionen beitragen.

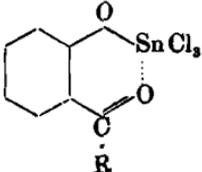
Für die Annahme, daß in den Zinnderivaten der o-Oxyketone innere Komplexsalze mit koordinativen $\text{Sn} \dots \text{O}$ -Bindungen vorliegen, spricht ferner der Umstand, daß die SnCl_3 -Substitutionsprodukte den gleichen Farbenregeln folgen wie die SnCl_4 -Additionsprodukte.

So entsprechen z. B. die inneren Komplexsalze:



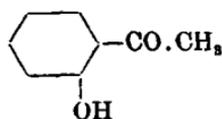
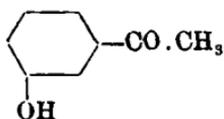
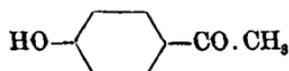
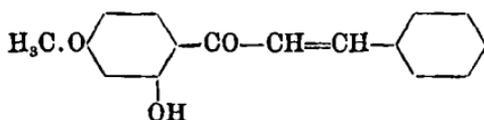
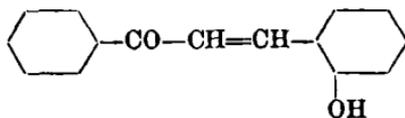
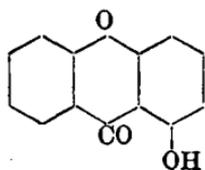
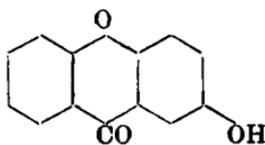
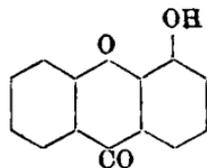
¹⁾ Einen ähnlichen Fall der Entmethylierung hat Herzig in der Flavonreihe aufgefunden. *Monatsh.* **33**, 683 (1912).

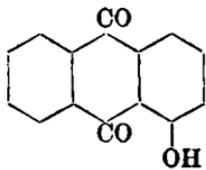
unter den gleichen Bedingungen einfach SnCl_4 addieren, läßt sich ebenfalls am einfachsten durch die Annahme der Komplexsalznatur der SnCl_3 -Verbindungen erklären. Sobald wir nämlich in diesen Körpern Carbonylsauerstoffatom und Zinnatom durch eine Nebenvalenz miteinander

verknüpfen, gemäß der Formel  , haben

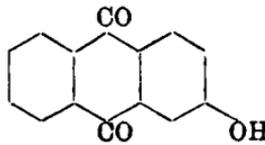
wir typische *Orthokondensationsprodukte* vor uns, und es ist ja zur Genüge bekannt, daß sich *m*- und *p*-Kondensationen bei Benzolderivaten nur in Ausnahmefällen verwirklichen lassen.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung derjenigen Oxyketone, die wir in bezug auf ihr Verhalten gegen SnCl_4 miteinander verglichen haben:

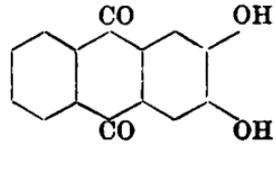
*o*-Oxyacetophenon*m*-Oxyacetophenon*p*-Oxyacetophenon*Benzalpänonol**o*-Oxybenzalacetophenon*1*-Oxyxanthon*2*-Oxyxanthon*4*-Oxyxanthon



1-Oxyanthrachinon



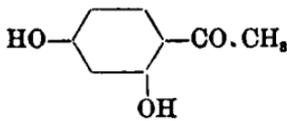
2-Oxyanthrachinon



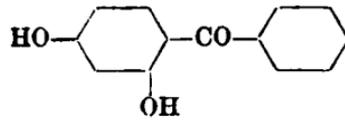
Hystazarin

SnCl_3 -Derivate konnten wir, entsprechend dem oben Gesagten, nur beim o-Oxyacetophenon, Benzalpäonol, 1-Oxyxanthon und 1-Oxyanthrachinon erhalten.¹⁾

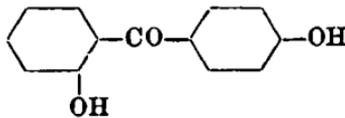
Der Umstand, daß Körper wie:



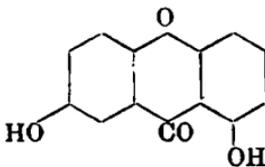
Resacetophenon



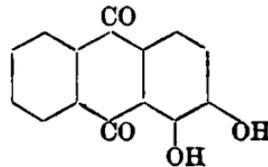
Resobenzophenon



Salicylphenol



Euxanthon



Alixarin

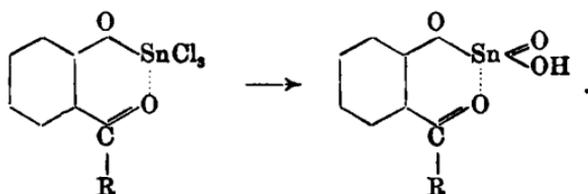
nur Mono- und keine Disubstitutionsprodukte geben, zeigt ebenfalls deutlich, daß für die vorliegende Reaktion nur die orthoständige Hydroxylgruppe in Betracht kommt; sie bedingt auch hier die Entstehung orthokondensierter Ringsysteme.

Zinntetrachlorid ist nach alledem ein gutes Reagens auf Oxyketone und Oxychinone mit zum Carbonyl orthoständigen Hydroxylgruppen.

¹⁾ Daß die Nachbarstellung zweier Hydroxyle unwesentlich für das Verhalten der Verbindungen gegen SnCl_4 ist, geht sehr schön aus der Indifferenz des Hystazarins hervor.

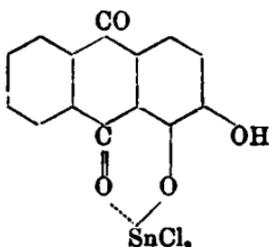
Nach diesen Ausführungen haben wir unzweifelhaft die Zinnderivate der o-Oxyketone und o-Oxychinone zu den inneren Komplexsalzen zu rechnen; dann müssen aber unsere Verbindungen in naher Beziehung zu den Zinnlacken dieser Oxykörper stehen, denn die Farblacke sind ja nach der Theorie von Tschugaeff und Werner¹⁾ ebenfalls typische Repräsentanten innerer Komplexsalze.

Da nun die auf der Faser erzeugten Zinnlacke ihrer ganzen Entstehung nach sicher chlorfrei sind, so werden sie sich von unseren Zinnverbindungen einfach durch Ersatz der Chloratome durch Sauerstoffatome bzw. Hydroxylgruppen ableiten:



Man sollte also die SnCl_3 -Verbindungen durch vorsichtige Hydrolyse direkt in die eigentlichen Zinnlacke überführen können. Das ist nun in der Tat möglich.

Löst man die Zinnverbindung des Alizarins:



in Pyridin und gibt dann zu der

tieforangefarbenen Lösung vorsichtig Wasser, so fällt ein

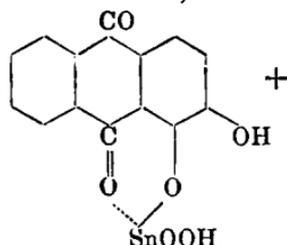
¹⁾ Die Tatsache, daß sich Hystazarindimethyläther, im Gegensatz zum isomeren Alizarindimethyläther, mit SnCl_4 nicht zu einer

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OSnCl}_4 \end{matrix}$ entmethylieren läßt, steht

ebenfalls in guter Übereinstimmung mit unserer Theorie, denn Hystazarindimethyläther besitzt keine zu einem Carbonyl orthoständige Methoxygruppe.

orangeroter, pulveriger Niederschlag aus, dem nach einmaligem Umfällen aus Pyridinlösung mit Wasser, bei 90

bis 100° getrocknet, die Formel



$\frac{1}{2}$ Py zukommt. Dieser Lack, dessen Chlorgehalt nur minimal ist, er beträgt höchstens 0,2 Proz., ist sehr unbeständig gegen Säuren, aber recht stabil gegen wäßriges Ammoniak. Er löst sich in Ammoniak zu einer tieforangeroten Flüssigkeit, die man stundenlang auf dem Wasserbad erwärmen kann, ohne daß Farbenschlag eintritt. Seide und Wolle werden durch den Lack orangerot angefärbt; auf Baumwolle geht der Farbstoff nicht.

Die nahe Verwandtschaft unserer SnCl_3 -Verbindungen mit den eigentlichen Farblacken kommt auch darin zum Ausdruck, daß unsere Regel: Nur solche Oxyketone und Oxychinone geben Zinnsstitutionsprodukte, welche eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, sein vollständiges Analogon in der von Möhlau und Steimmig¹⁾ ausgesprochenen Beizenregel hat, nach der eine hydroxylierte aromatische Verbindung dann ein Beizenfarbstoff ist, wenn sich eine Hydroxylgruppe in benachbarter (ortho- oder peri-) Stellung zum Chromophor befindet.²⁾

Für die Theorie der Beizenfarbstoffe ist noch die Tatsache von Interesse, daß eine zum Carbonyl m-ständige Hydroxylgruppe auch dann nicht bei der

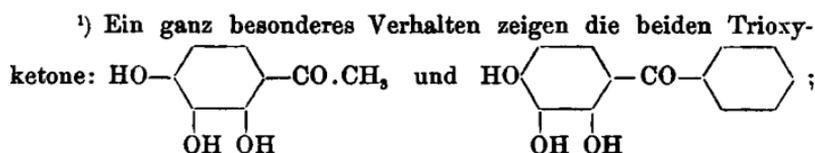
¹⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 3, 358 (1904).

²⁾ Da zahlreiche Salicylsäureverbindungen zu den typischen Beizenfarbstoffen gehören, so ist es wohl von Interesse zu erwähnen, daß Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und -äthylester und Salicylsäureamid leicht SnCl_3 -Derivate geben.

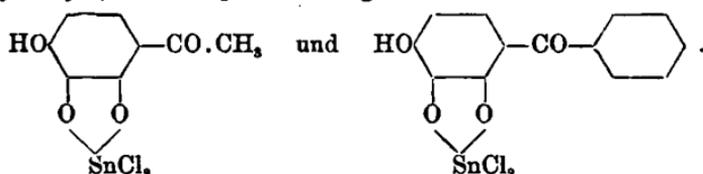
Bildung eines Komplexsalzes beteiligt ist, wenn sie sich in Nachbarstellung zu einem o-Hydroxyl befindet. So lassen sich sowohl im Alizarin, wie auch im Purpurin nur die zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxyle durch Zinnreste ersetzen.¹⁾ Sollte sich nun bei weiterer Untersuchung herausstellen, daß unser Resultat allgemeinere Bedeutung besitzt, daß also auch für die Bildung innerer Komplexsalze des Aluminiums, Chroms und Eisens nur die zum Carbonyl o-ständigen Hydroxyle in Betracht kommen, so würde sich die Frage erheben, welche Rolle eigentlich die für die technische Brauchbarkeit gewisser Farbstoffe der Anthrachinonreihe so wichtigen m-Hydroxyle spielen.

Ich halte es nun für wahrscheinlich, daß gerade diese Hydroxyle die Existenzfähigkeit der wertvollen gemischten Lacke bedingen, Verbindungen, die außer den Komplexsalzbildnern: Aluminium, Chrom, Eisen usw. auch Erdalkalimetalle enthalten.²⁾

Diese gemischten Lacke lassen sich nämlich dann einfach deuten, wenn man annimmt, daß bei ihnen die in den gewöhnlichen Schwermetallacken des Alizarins und verwandter Stoffe vorhandenen freien m-Hydroxyle durch



es entstehen hier mit SnCl_4 , offenbar unter dem Einfluß des p-Hydroxyls, die SnCl_2 -Verbindungen



²⁾ Siehe hierzu vor allem die vor kurzem erschienene wichtige Arbeit von Möhlau über die gemischten Farblacke hydroxylhaltiger Farbstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. 46, 448 (1913).

Erdalkalien abgesättigt sind. Eine solche Auffassung ist deshalb sehr bestechend, weil nach den Tatsachen, die im nächsten Abschnitt mitgeteilt werden sollen, für die Entstehung normaler Salze, zu denen ja auch die Erdalkalisalze gehören, gerade die metaständigen Hydroxyle in erster Linie in Betracht kommen.

Diese m-Hydroxyle sind für die Anthrachinonfarbstoffe sicher auch deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie in bestimmten Fällen die Farbtiefe der Lacke wesentlich erhöhen. So fanden wir, wie schon oben erwähnt, daß das SnCl_3 -Derivat des 1-Oxyanthrachinons rot, das entsprechende Derivat des Alizarins aber violett-schwarz gefärbt ist.

Wenn wir uns so auch ein ungefähres Bild von der Wirkung der metaständigen Hydroxyle machen können, so bleibt natürlich noch die Frage offen, warum gerade diejenigen Farbstoffe der Anthrachinonreihe besonders wertvoll sind, welche m-Hydroxyl und o-Hydroxyl in Nachbarstellung zueinander enthalten; hierüber kann aber noch nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden.

2. Kompleksalzbildung und Bildung normaler Salze bei Oxyanthrachinonen.

Die inneren Kompleksalze der Oxyanthrachinone, speziell die Zinnkompleksalze, entstehen nach obigem durch Substitution der zu den Ketogruppen orthoständigen Hydroxyle.

Es liegt nun nahe anzunehmen, daß bei der Bildung normaler Salze dieser Oxyketone (Alkalisalze, Erdalkalisalze, Ammoniumsalze usw.) primär ebenfalls die o-Hydroxyle in Betracht kommen und daß die etwa vorhandenen m-Hydroxyle erst sekundär abgesättigt werden.

Das Experiment hat aber folgendes ergeben:

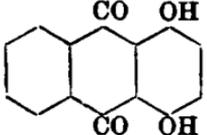
Löst man 1-Oxyanthrachinon und 2-Oxyanthrachinon in heißem Pyridin und läßt dann die Flüssigkeiten erkalten, so kristallisiert aus der Lösung des 1-Oxy-

anthrachinons unverändertes Oxyketon aus, während sich aus der Lösung des 2-Oxyanthrachinons ein Pyridinsalz

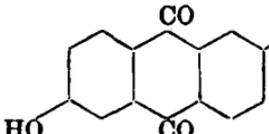
der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4.OH, Py$ abscheidet.

Es läßt sich also gerade dasjenige Oxyanthrachinon in ein Pyridinsalz verwandeln, welches sich gegen Zinn-tetrachlorid ganz indifferent verhält.

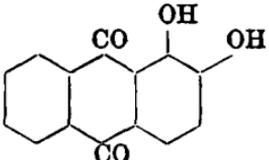
Hiermit stimmt nun vollständig überein, daß Chini-

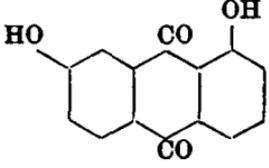
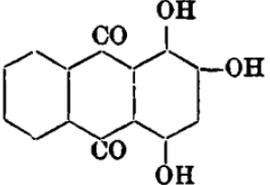
zarin:  , welches zwei orthoständige Hydro-

xylgruppen besitzt, ebensowenig ein Pyridinsalz gibt wie 1-Oxyanthrachinon, während sich 2,6-Dioxyanthra-

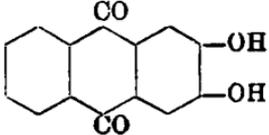
chinon:  , mit zwei metaständigen

Hydroxylen, glatt in ein Dipyridinsalz überführen läßt.

Daß Alizarin:  , 1,7-Dioxyanthra-

chinon:  und Pur-
purin: 

je 1 Mol. Pyridin addieren, ist nach diesen Resultaten verständlich, da ja alle drei Körper nur je ein m-Hydroxyl enthalten.

Hystazarin:  , mit zwei m-Hydro-

xylen, verbindet sich allerdings auch nur mit einem Mol.

Pyridin¹⁾, aber wahrscheinlich deshalb, weil die beiden Hydroxyle benachbart zueinander sind; wir fanden z. B., daß auch Phthalsäure, trotz des Vorhandenseins zweier Carboxyle, nur 1 Mol. Pyridin aufnimmt, während Terephthalsäure glatt 2 Mol. Pyridin addiert.

Jedenfalls geht aus diesen Tatsachen hervor, daß für die Bildung von Salzen sehr schwacher Basen nur die metaständigen Hydroxyle in Betracht kommen, also gerade diejenigen Hydroxyle, die nicht komplexsalzbildend sind.

Starke Basen, wie Alkali- und Erdalkalihydroxyde, werden natürlich ortho- und meta-ständige Hydroxyle absättigen können. Daß bei der Bildung von Salzen solcher Basen aber ebenfalls die m-Hydroxyle bevorzugt werden und erst sekundär die eventuell vorhandenen o-Hydroxyle in Reaktion treten, läßt sich aus den Resultaten einer Arbeit von Perkin²⁾ entnehmen. Perkin erhielt z. B. bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf die heiße alkoholische Lösung von Alizarin nur ein Monokaliumsalz; da dieses Salz beim Erhitzen mit Jodäthyl den Alizarin- β -äthyläther gibt, so erteilt er seiner Verbindung die Formel eines m-Kaliumsalzes.

Das Verhalten der beiden isomeren Monooxyanthrachinone gegen wäßrige Soda bestätigt ebenfalls das Gesagte. Schüttelt man die beiden Oxykörper mit einer einprozentigen wäßrigen Sodalösung, so löst sich 2-Oxyanthrachinon glatt mit schön oranger Farbe auf, während 1-Oxyanthrachinon in der Hauptsache ungelöst bleibt. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Oxyketone wird nicht etwa durch die verschieden große Löslichkeit ihrer Natriumsalze bedingt; denn in verdünnter Natronlauge ist auch das 1-Oxyanthrachinon glatt löslich.³⁾

¹⁾ Hystazarin gibt keine SnCl_4 -Verbindung!

²⁾ Journ. chem. Soc. 75, 434 (1899).

³⁾ Siehe auch die Arbeit von R. Meyer und O. Fischer über spektrographische Studien in der Anthrachinongruppe, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 85 (1913).

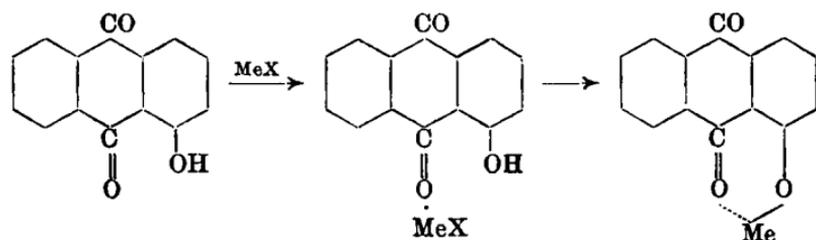
Zusammenfassend sehen wir also, daß die beiden Vorgänge: Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze im allgemeinen scharf auseinander gehalten werden müssen.

In der von uns untersuchten Anthrachinonreihe gilt folgendes:

Für die Komplexsalzbildung sind die zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxyle maßgebend; bei der Bildung der normalen Salze werden primär die metaständigen und erst sekundär die orthoständigen Hydroxyle abgesättigt, indem die ersteren stärker sauer als die letzteren sind.

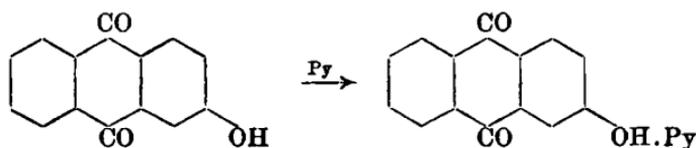
Um nun eine Erklärung für diese Tatsachen geben zu können, wollen wir uns zunächst einmal ein Bild von dem Verlauf der einzelnen Reaktionen machen.

Die Entstehung der inneren Komplexsalze werden wir auf Grund der Erörterungen des ersten Abschnittes der vorliegenden Arbeit durch das Schema:

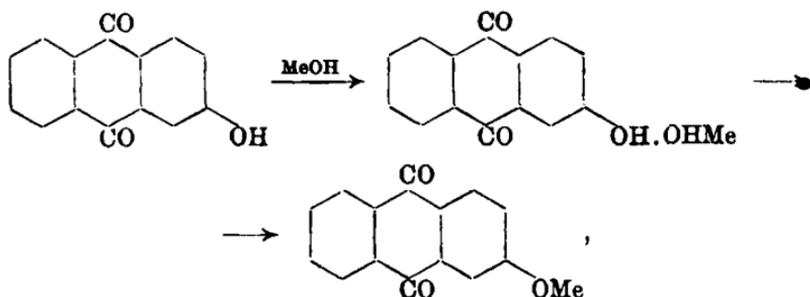


wiedergeben (MeX = Symbol für ein Metallsalz).

Die Salzbildung mit Ammoniak und Aminen besteht einfach in der Anlagerung des betreffenden Reagenzes an das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, z. B.:



Für die Bildung der Alkalisalze, Erdalkalisalze usw. läßt sich in Analogie hiermit die folgende Gleichung aufstellen:

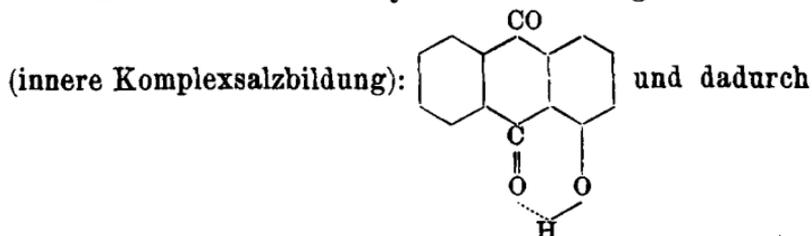


indem wir, gemäß den neueren Ansichten über Neutralisationsphänomene¹⁾, annehmen, daß sich das Metallhydroxyd²⁾ primär an ein Hydroxylwasserstoffatom addiert (Entstehung eines Aquosalzes), worauf dann sekundär unter Wasserabspaltung Substitution erfolgt.

Ausgehend von diesen Reaktionsbildern lassen sich nun die Unterschiede im Verhalten ortho- und meta-ständiger Hydroxyle bei der Komplexsalzbildung und der Bildung normaler Salze gut erklären.

Daß gerade die o-Hydroxyle maßgebend für die Komplexsalzbildung sind, werden wir darauf zurückführen, daß nur durch die Substitution dieser Gruppen orthokondensierte Ringsysteme entstehen können.

Daß andererseits die normale Salzbildung am leichtesten am m-Hydroxyl erfolgt, dieses also stärker sauer als das o-Hydroxyl ist, wird uns verständlich, sobald wir annehmen, daß das Wasserstoffatom des o-Hydroxyls koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden ist



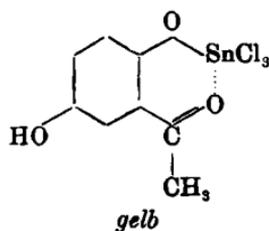
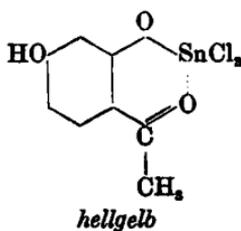
¹⁾ Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 272, 468, 2614, 4085, 4093, 4098, 4113, 4117, 4133 (1907). Pfeiffer, ebenda **39**, 1864 (1906); **40**, 3126, 3830, 4026, 4036 (1907); Zeitschr. anorgan. Chem. **58**, 228 (1908).

²⁾ oder Metallacetat, Metallcarbonat usw.

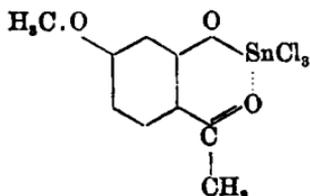
in seiner Additionskraft für Amine und Metallhydroxyde geschwächt wird.

3. Zinnverbindungen der Oxyacetophenone, Oxychalkone, Oxybenzophenone und Oxyxanthone.

Die Zinnverbindungen des o-Oxyacetophenons, Resacetophenons und Chinacetophenons:



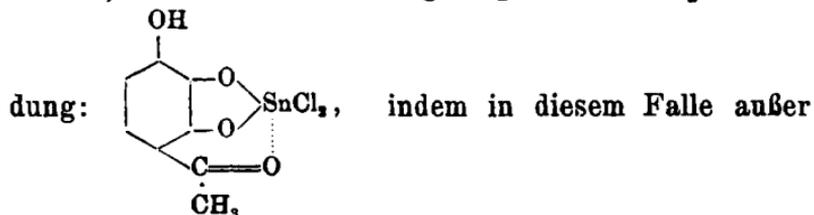
sind schon in der vorläufigen Mitteilung beschrieben worden. Ihnen schließt sich das Päonolzinnschlorid:



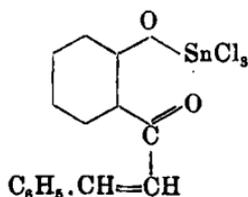
an; es bildet fast farblose Blätt-

chen vom Schmelzpt. 235°.

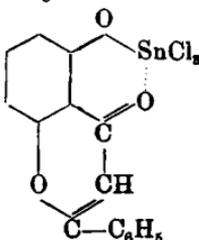
Von Trioxyacetophenonen haben wir bisher nur das Gallacetophenon (Alizarin gelb C) näher untersucht. Kocht man seine benzolische Lösung mit Zinntetrachlorid, so entsteht die tiefgelb gefärbte SnCl₄-Verbin-



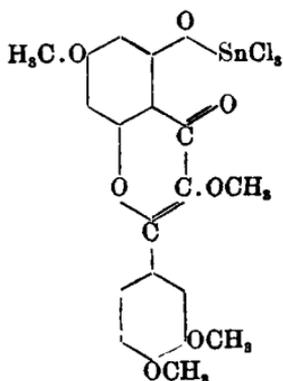
der orthoständigen auch die metaständige Hydroxylgruppe substituiert wird; die Reaktionsfähigkeit des m-Hydroxyls ist jedenfalls auf eine spezifische Wirkung des p-Hydroxyls zurückzuführen, denn die bisher untersuchten o,m-Dioxyketone geben normale SnCl₄-Verbindungen.



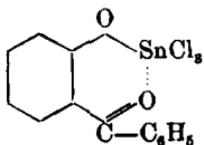
gelangt man durch Einfügung eines Brückensauerstoffatoms zu den $SnCl_3$ -Verbindungen der Oxyflavone, die

also dem Typus:  entsprechen. Daß solche

Körper leicht darstellbar sind, hat vor kurzem Herzig¹⁾ gezeigt; er erhielt durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf das gelbe Tetramethylquercetin die Verbindung:

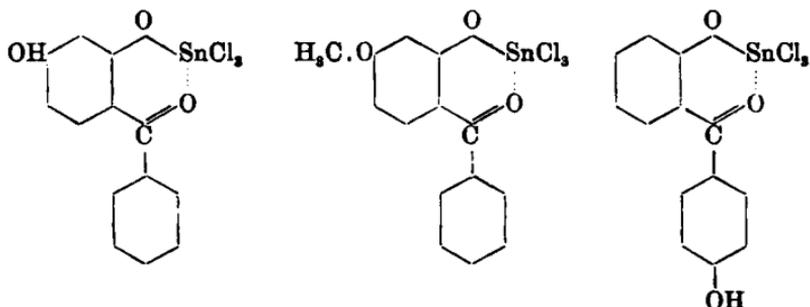


Denken wir uns nun in der Zinnverbindung des o-Oxyacetophenons das Methyl durch Phenyl ersetzt, so kommen wir zu dem einfachsten Repräsentanten der Zinn-

lacke der Oxybenzophenonreihe: ; dieser

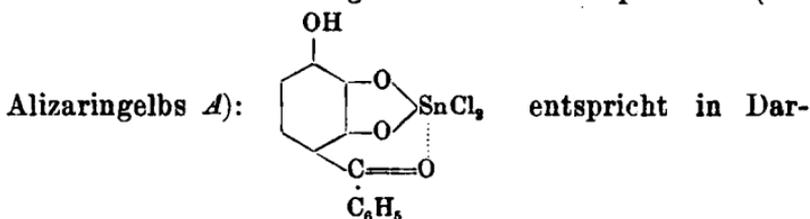
¹⁾ Monatsh. 33, 683 (1912).

hellgelb gefärbten Verbindung schließen sich die gelb gefärbten Oxy- bzw. Methoxykörper:



an; sie entstehen beim Behandeln der Ketone: Resobenzophenon, Resobenzophenonmonomethyläther und Salicylphenol mit Zinntetrachlorid.

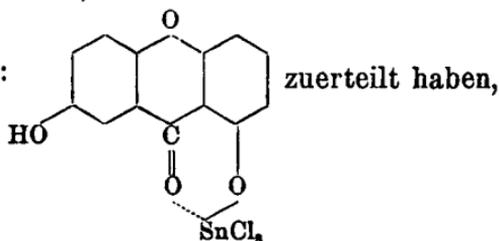
Die Zinnverbindung des Gallobenzophenons (des



stellung und Eigenschaften ganz dem SnCl_2 -Derivat des Galloacetophenons; sie ist orangefarben.

In ähnlicher Beziehung wie die Flavone zu den Chalkonen stehen bekanntlich die Xanthone zu den Benzophenonen. In der Xanthonreihe konzentrierte sich unser Interesse auf die schön orangegelb gefärbte Zinnverbindung des Euxanthon, der wir schon in der ersten

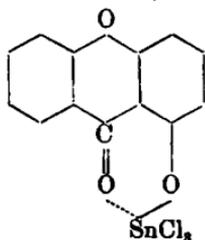
Mitteilung die Formel:



indem wir annahmen, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Euxanthon normalerweise das Wasserstoffatom der orthoständigen Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Da wir neuerdings fanden, daß sich 1-Oxyxanthon

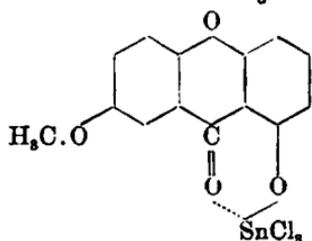
glatt in ein Zinnderivat der Formel:



wandeln läßt, daß aber 2-Oxyxanthon nur ein Zinntetrachloridadditionsprodukt gibt, aus dem man keinen Chlorwasserstoff abspalten kann, so ist damit die obige Formel der Euxanthonverbindung sichergestellt.

Die von Herzig¹⁾ beschriebene SnCl_4 -Verbindung

des 7-Methyloeuxanthons:



schließt

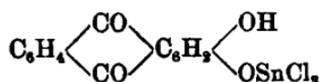
sich in Darstellung und Konstitution ganz unserem Euxanthonderivat an.

Die Verbindungen der Xanthonreihe leiten nun, durch Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch eine Carbonylgruppe, ohne weiteres zu den Verbindungen der Anthrachinonreihe über.

4. Zinnverbindungen der Oxyanthrachinone.

Es sei hier zunächst über das Verhalten des Alizarins, des wichtigsten Oxyanthrachinons berichtet.

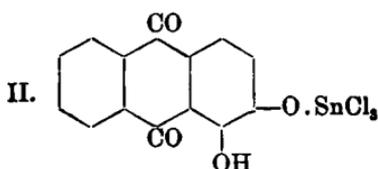
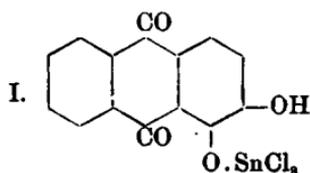
Erwärmt man Alizarin in benzolischer Aufschlammung mit Zinntetrachlorid, so geht es in ein schön violettschwarzes Pulver der Zusammensetzung



¹⁾ Monatsh. 33, 683 (1912).

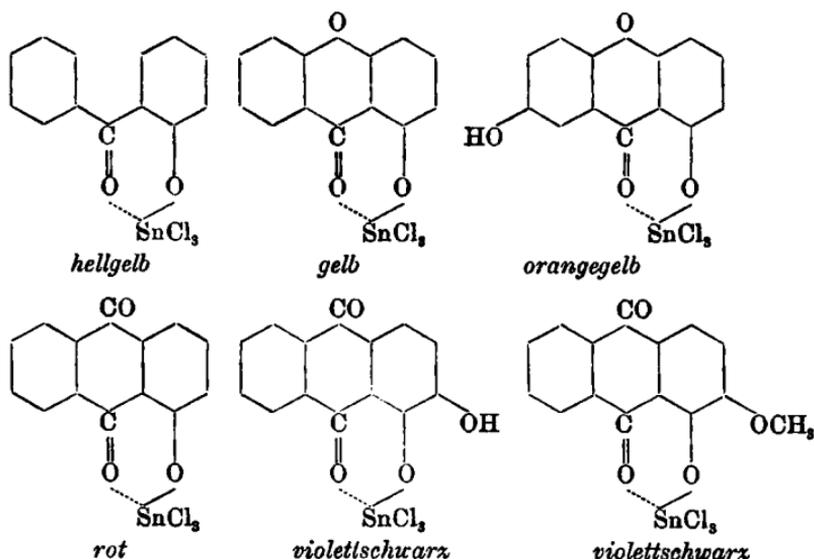
über, ein Disubstitutionsprodukt des Alizarins läßt sich nach unserer Methode nicht erhalten.

A priori wären für eine derartige SnCl_3 -Verbindung die folgenden beiden Konstitutionsformeln denkbar (wenn wir von den Nebenvalenzbindungen absehen):



Daß Formel I richtig ist, daß sich also das Alizarin bei der Lackbildung ganz den übrigen Oxyketonen an die Seite stellt, folgt aus der Tatsache, daß sich ebenso wie das Alizarin auch das 1-Oxyanthrachinon glatt in ein SnCl_3 -Derivat verwandeln läßt, während sich 2-Oxyanthrachinon indifferent gegen Zinntetrachlorid verhält.

Zugunsten der Formel I spricht ferner der Umstand, daß sich vom Alizarin- β -methyläther ein Zinnderivat ableitet, welches in Zusammensetzung und Farbe das vollständige Analogon der Zinnverbindung des Alizarins ist.



Um nun zu zeigen, in welcher Art und Weise sich die Zinnverbindung des Alizarins den entsprechenden Körpern der Benzophenon- und Xanthonreihe anschließt, sei die vorstehende kleine Tabelle gegeben; sie läßt deutlich erkennen, wie stark sich die Farbe von der o-Oxybenzophenonverbindung bis zur Alizarinverbindung vertieft.

Über den chlorfreien Zinnlack des Alizarins ist schon im ersten Teil der Arbeit berichtet worden.

Außer dem Alizarin wurden von Polyoxyanthraquinonen noch Hystazarin, Chinizarin und Purpurin näher untersucht. Hystazarin gibt, indem es nur metaständige Hydroxyle enthält, kein Zinnsubstitutionsprodukt, dagegen läßt sich Chinizarin, ein Dioxychinon mit zwei orthoständigen Hydroxylen, glatt in ein Zinnderivat von schön violett-schwarzer Farbe und sammetartigem Glanz verwandeln. Wir vermuteten nun einen Körper der

Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} \diagup OSnCl_3 \diagdown \\ \diagdown OSnCl_3 \diagup \end{array}$ vor uns zu haben; die

Analyse hat aber gezeigt, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Chinizarin die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch den $SnCl_2$ -Rest ersetzt werden,

so daß eine Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} SnCl_2$ entsteht.

Das Zinnderivat des Purpurins besitzt die analoge

Formel: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} \diagup OH \diagdown \\ \diagdown O \diagup \\ \diagup O \diagdown \end{array} SnCl_2$; beim Purpurin rea-

gieren also ebenfalls nur die beiden zu den Carbonylen orthoständigen Hydroxylgruppen mit Zinntetrachlorid.

Bestimmte Nebenvalenzformeln lassen sich für die beiden $SnCl_2$ -Verbindungen noch nicht aufstellen; vor allem läßt sich noch nicht die Frage entscheiden, ob hier die Zinnreste mit beiden Carbonylgruppen oder nur mit einer koordinativ verknüpft sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die meisten $SnCl_3$ - und $SnCl_2$ -Verbindungen der Oxyketone und Oxy-

chinone primär benzolhaltig sind. Im Vakuum oder besser noch bei 100° verlieren sie einen mehr oder weniger großen Teil des Benzols. Da nun die letzten Anteile desselben meist sehr fest gebunden sind,¹⁾ und befürchtet werden mußte, daß die Verbindungen bei längerem Erhitzen weitgehende Zersetzung erleiden, so wurde im allgemeinen kein Wert darauf gelegt, die Lacke in vollständig benzolfreier Form zur Analyse zu bringen.

Immerhin konnten die Zinnderivate der folgenden Oxyketone und Oxychinone völlig benzolfrei erhalten werden:

o-Oxyacetophenon	Resobenzophenonmethyläther
Resacetophenon	Euxanthon
Chinacetophenon	Benzalpäonol
Gallacetophenon	Chinizarin,
Salicylphenol	

ein Zeichen, daß dem Benzol keine wesentliche Rolle beim Aufbau unserer Zinnverbindungen zukommt.

Experimenteller Teil.²⁾

a) Zinnverbindungen von Acetophenon- und Benzoesäurederivaten.

1. Zinnverbindung des Päonols, $C_6H_5(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.CH_3)$.

Päonol wurde durch Behandeln einer Lösung von Resacetophenon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Dimethylsulfat erhalten³⁾; es bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 51°.

¹⁾ Willstätter hat bei seinen Arbeiten über Chlorophyll ganz ähnliche Beobachtungen über die feste Bindung von Äther an komplexe Magnesiumverbindungen gemacht.

²⁾ Die Verbindungen der Salicylsäureester sind von Herrn E. Pros, die der Acetophenon- und Chalkonreihe von Herrn Ph. Fischer, die der Benzophenon- und Xanthonreihe von Herrn P. Monti und die der Anthrachiuonreihe von Herrn J. Kuntner dargestellt und analysiert worden.

³⁾ Siehe hierzu v. Szlagier, Dissert., Bern 1906.

Zur Darstellung der Zinnverbindung gibt man zu einer Lösung von 0,3 g Päonol in absolutem Benzol 0,9 g wasserfreies Zinntetrachlorid. Es entsteht eine weiße Trübung, die beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß vollständig verschwindet. Aus der klaren, schwach gelblichen Lösung setzen sich bei weiterem Erhitzen allmählich fast farblose, glänzende Blättchen ab, die mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet werden. Die Ausbeute ist gut.

Der Körper schmilzt bei etwa 235° , wird aber schon einige Grade vorher weich. Er ist gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, wenig löslich in heißem Benzol. Mit Pyridin entsteht primär eine klare Lösung, aus der sich aber bald ein weißes Pulver absetzt.

Analysiert wurden zwei exsiccatorrockne Proben; sie enthielten $\frac{1}{2}$ Mol C_8H_6 .

I.	0,1924 g	gaben	0,1960 AgCl	und	0,0675 SnO_2 .
II.	0,2735 g	„	0,2740 AgCl	„	0,0972 SnO_2 .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	27,70	27,65	28,01
Cl	24,80	25,20	24,77
I.	Sn : Cl = 1 : 3,05.	II.	Sn : Cl = 1 : 2,96.

2. Zinnverbindung des Salicylsäuremethylesters, $C_8H_6(OSnCl_3)(COOCH_3)$.

Man gibt zu 3 g Zinntetrachlorid (1 Mol) 3,5 g Salicylsäuremethylester (2 Mole), erwärmt das Reaktionsgemisch 1—2 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad und fügt noch etwa 13 g Ester hinzu. Dann erhitzt man die Masse vorsichtig über freier Flamme, bis alles klar gelöst ist, und läßt die Flüssigkeit erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Farblose, glänzende Blättchen, die in kaltem, wie warmem Alkohol schwer löslich sind, sich aber in warmem

Salicylsäureester gut lösen. Bei etwa 220° färben sich die Krystalle braun, bei 230° sind sie völlig geschmolzen.

I.	0,1529 g	gaben	0,0609	SnO ₂ .
	0,1459 g	„	0,1677	AgCl.
II.	0,1300 g	„	0,0519	SnO ₂ .
	0,1394 g	„	0,1582	AgCl.
III.	0,1906 g	„	0,0770	SnO ₂ .
	0,1916 g	„	0,2185	AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	31,61	31,39	31,46	31,84
Cl	28,29	28,42	28,06	28,20
I. Sn : Cl = 1 : 3,04.		II. Sn : Cl = 1 : 2,99.		III. Sn : Cl = 1 : 2,97.

3. Zinnverbindung des Salicylsäureäthylesters, C₈H₈(OSnCl₃)(COOC₂H₅).

Man gibt zu 5 g Zinntetrachlorid 7 g Salicylsäureäthylester, erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad und versetzt es dann mit einem Überschuß von Ester (etwa 10 g). Sobald sich beim vorsichtigen Erhitzen auf freier Flamme die krystallinische Masse vollständig gelöst hat, läßt man die Flüssigkeit erkalten. Die abgetrennten Krystalle werden auf Ton neben P₂O₅ getrocknet.

Farblose, glänzende, kleine, an der Luft unbeständige Blättchen, die bei etwa 220° völlig geschmolzen sind. Sie sind gut löslich in Alkohol und warmem Pyridin, auch lösen sie sich etwas in warmem Benzol. Erwärmt man die Substanz mit Benzoesäureester oder Salicylsäureester, so geht sie mit gelber Farbe in Lösung; beim Erkalten der Lösungen verschwindet die Farbe fast vollständig wieder.

I.	0,2228 g	gaben	0,0866	SnO ₂ .
	0,1350 g	„	0,1480	AgCl.
II.	0,2148 g	„	0,0883	SnO ₂ .
	0,1570 g	„	0,1735	AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	30,47	30,63	30,56
Cl	27,27	27,11	27,32
I. Sn : Cl = 1 : 2,97.		II. Sn : Cl = 1 : 2,99.	

Daß sich bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Salicylsäureester primär eine Additionsverbindung bildet, welche erst sekundär in ein Substitutionsprodukt übergeht, ergibt sich aus folgenden beiden Versuchen:

a) Zu 5 g SnCl_4 wurden unter Eiskühlung 7 g Salicylsäureester gegeben; das Reaktionsgemisch wurde, mit Eis gekühlt, $\frac{1}{2}$ Tag lang sich selbst überlassen, dann wurde die weiße krystallinische Masse auf Ton abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet.

0,2029 g gaben 0,0667 SnO_2 .

0,1972 g „ 0,2298 AgCl .

Gef. 25,91 Sn; 28,81 Cl.

Sn : Cl = 1 : 3,73.

b) Eine Lösung von 5 g SnCl_4 in 30 ccm trockenem Ligroin wurde tropfenweise unter Feuchtigkeitsabschluß mit 7 g Salicylsäureester gefällt. Der Niederschlag wurde auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

0,1263 g gaben 0,0401 SnO_2 .

0,1805 g „ 0,1936 AgCl .

Gef. 25,03 Sn; 26,52 Cl.

Sn : Cl = 1 : 3,55.

In beiden Fällen sind also Gemenge von Additionsprodukt und Substitutionsprodukt entstanden.

4. Zinnverbindung des Salicylamids, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSnCl}_3)(\text{CO.NH}_2)$.

Man versetzt eine heiße, nicht zu konzentrierte Lösung von 0,5 g Salicylamid in absolutem Benzol mit einer Benzollösung von etwa 1 g Zinntetrachlorid. Dann erwärmt man das Ganze etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Es scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus; man gießt die noch heiße Mutterlauge ab, wäscht den Rückstand gut mit absolutem Benzol und trocknet ihn neben P_2O_5 .

Der Körper verwandelt sich an der Luft allmählich in eine weiße, klebrige Masse; er schmilzt bei etwa 260° .

Die Analyse stimmt am besten auf ein Substitutionsprodukt, welches $\frac{1}{2}$ Mol Benzol addiert hat.

0,2450 g gaben 0,0900 SnO₂ und 0,2624 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	29,71	28,95
Cl	26,59	26,50

Sn : Cl = 1 : 3,07.

5. Zinnverbindung der Salicylsäure.

Eine Benzollösung von 0,5 g Salicylsäure und 2 g Zinntetrachlorid wird bei Feuchtigkeitsabschluß 4 bis 5 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheiden sich allmählich auf dem Boden des Gefäßes kleine, weiße Krystalldrusen ab; sie werden, nachdem die noch heiße Mutterlauge abgegossen worden ist, gut mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P₂O₅ getrocknet.

1,0410 g gaben 0,2210 SnO₂ und 0,6320 AgCl.

Gef. 16,73 Sn; 15,02 Cl. Sn : Cl = 1 : 3,01.

Wie das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor zeigt, liegt jedenfalls ein Zinnsubstitutionsprodukt vor. Für eine Verbindung: C₆H₄(OSnCl₃)COOH sind aber die Analysenwerte von Zinn und Chlor viel zu niedrig; es muß noch untersucht werden, ob wir es hier mit einer Addition von Salicylsäure an C₆H₄(OSnCl₃)COOH, oder etwa mit einem Gemenge dieser beiden Verbindungen zu tun haben.

Durch einen besonderen Versuch wurde noch festgestellt, daß Benzoesäure, im Gegensatz zur Salicylsäure, mit Zinntetrachlorid kein Substitutionsprodukt gibt. Erwärmt man eine Benzollösung von 1 g Benzoesäure und 2 g Zinntetrachlorid einige Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden, so erhält man beim Abkühlen farblose Krystalle, die aus dem schon beschriebenen, reinen Additionsprodukt: SnCl₄, 2C₆H₅.COOH bestehen.

0,3896 g gaben 0,4304 AgCl und 0,1144 SnO₂.

	Ber.	Gef.
Sn	23,57	23,14
Cl	28,12	27,33

Sn : Cl = 1 : 3,97.

b) Zinnverbindungen von Benzophenonderivaten.

1. Zinnverbindung des Resobenzophenons,
 $C_6H_5(OH)(O.SnCl_3)(CO.C_6H_5)$.

Das angewandte Resobenzophenon, dargestellt durch Kondensation von Resorcin mit Benzotrichlorid in alkoholischer Lösung¹⁾ bildete schwach gelbliche, flache Nadeln vom Schmelzpt. 142—144°.

Zur Darstellung der Zinnverbindung des Resobenzophenons gibt man zu einer heißen Lösung von 1 Mol Resobenzophenon in absolutem Benzol 2 Mole Zinntetrachlorid und erwärmt dann das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Auf Zusatz von $SnCl_4$ zur Resobenzophenonlösung tritt zunächst Trübung ein, die aber bald verschwindet, indem sich eine klare, hellgelbe Flüssigkeit bildet, aus der sich allmählich die gesuchte Zinnverbindung abscheidet. Die Aufarbeitung geschieht wie üblich.

Der Körper bildet schöne, durchsichtige, kompakte, glänzende Kryställchen von gelber Farbe, die sich an der Luft längere Zeit unverändert halten. Mit Wasser verändern sie sich innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde äußerlich nicht; beim Kochen mit Wasser erfolgt langsam Zersetzung.

In Benzol ist der Körper, auch beim Kochen, unlöslich; in Pyridin löst er sich gut mit schön gelber Farbe, Alkohol löst ebenfalls mit gelber Farbe. Er schmilzt bei 295—297° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Es wurden vakuumtrockne und bei 80° getrocknete Proben analysiert, die Analysen stimmen am besten auf die Formel: $C_6H_5(OH)(OSnCl_3)(CO.C_6H_5) + \frac{1}{4}C_6H_6$.

a) Vakuumtrockne Proben:

I. 0,1493 g gaben 0,0490 SnO_2 und 0,1426 $AgCl$.II. 0,1819 g „ 0,0611 SnO_2 „ 0,1713 $AgCl$.

b) Bei 80° getrocknete Proben:

III. 0,2308 g gaben 0,0764 SnO_2 und 0,2228 $AgCl$.IV. 0,1932 g „ 0,0642 SnO_2 „ 0,1855 $AgCl$.

¹⁾ Siehe hierzu die Darstellungsweise des Alizarin gelbs A (Ber. d. d. chem. Ges. 24c, 378 [1891]), der unser Verfahren zur Gewinnung des Resobenzophenons nachgebildet ist.

	Ber.	Gef.			
		I	II	III	IV
Sn	25,98	25,87	25,47	26,09	26,18
Cl	23,25	23,62	23,29	23,87	23,74
I. Sn : Cl =	1 : 3,06.	III. Sn : Cl =	1 : 3,07.		
II. Sn : Cl =	1 : 2,95.	IV. Sn : Cl =	1 : 3,04.		

2. *Zinnverbindung des Resobenzophenonmonomethyläthers,*
 $C_6H_5(OCH_3)(OSnCl_3)(CO.C_6H_5).$

Der angewandte Methyläther, dargestellt durch Behandeln der alkalischen Lösung des Resobenzophenons mit Dimethylsulfat¹⁾, bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 64°, die sich in Kalilauge und konz. wäßrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe lösten.

Zur Darstellung der Zinnverbindung gibt man zu einer Lösung von 1 Mol Resobenzophenonmethyläther in absolutem, heißem Benzol 2 Mole Zinntetrachlorid und erwärmt dann das Ganze bei Feuchtigkeitsabschluß etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wird wie üblich aufgearbeitet und im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet.

Der Körper bildet kleine, gelbe Krystalldrüsen, die etwas grünstichiger als die Krystalle der Resobenzophenonzinnverbindung sind. An der Luft ist er einige Zeit lang unverändert haltbar, Wasser von gewöhnlicher Temperatur greift ihn innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde nicht merklich an, kochendes Wasser zersetzt ihn langsam. In Benzol ist der Körper, auch beim Kochen, unlöslich, siedender Alkohol gibt eine gelbe, klare Lösung. In Pyridin löst er sich primär klar mit gelber Farbe auf, allmählich scheidet sich aber aus der Lösung ein flockiger, weißer Niederschlag aus. Der Körper schmilzt bei etwa 264° zu einer braungelben Flüssigkeit.

Die Analysen einer vakuumtrocknen und einer 2 Stunden lang bei 80° getrockneten Substanzprobe stimmen gut auf benzolfreie Substanz.

¹⁾ König und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4027 (1906).

a) *Vakuumtrockne Probe:*

0,1832 g gaben 0,0609 SnO₂ und 0,1749 AgCl.

b) *Bei 80° getrocknete Probe:*

0,1792 g gaben 0,0593 SnO₂ und 0,1696 AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	26,30	26,20	26,08
Cl	23,54	23,61	23,40
I. Sn : Cl = 1 : 3,02.		II. Sn : Cl = 1 : 3,01	

3. *Zinnverbindung des Salicylphenols,* $C_6H_4(O.SnCl_3)CO.C_6H_4OH$).

Das angewandte Salicylphenol wurde aus Salicylsäure und Phenol unter Anwendung von SnCl₄ als Kondensationsmittel erhalten¹⁾; es bestand aus schwach gelbstichigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 147—148°.

Zur Darstellung der Zinnverbindung löst man 0,4 g Salicylphenol in der Wärme in absolutem Benzol und gibt zu der heißen Flüssigkeit eine Benzollösung von 0,7 g Zinntetrachlorid. Es bildet sich primär eine gelblich weiße Trübung, die beim Erwärmen des Reaktionsgemisches bei Feuchtigkeitsabschluß bald verschwindet. Aus der klaren, hellgelben Flüssigkeit setzen sich dann in wenigen Minuten die Krystalle des Zinnlacks ab; sie werden nach etwa zweistündiger Versuchsdauer wie üblich mit Benzol gewaschen und neben P₂O₅ auf Ton getrocknet.

Der Körper bildet glänzende gelbe Blättchen, die bei 294—296° schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol; in Pyridin lösen sie sich primär mit hellgelber Farbe, nach einigen Minuten entfärbt sich die Lösung und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab. In Alkohol löst sich der Körper ebenfalls zu einer hellgelben Flüssigkeit. An der Luft hält er sich stundenlang unverändert, durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er in einigen Stunden nicht angegriffen; beim Kochen mit Wasser scheidet sich Zinnsäure ab.

¹⁾ Michael, Am. chem. Journ. 5, 83 (1883—1884).

Die Analysen stimmen am besten auf benzolfreie Substanz.

I. Probe, 1 Stunde lang bei 80° getrocknet:
0,1576 g gaben 0,0528 SnO₂ und 0,1527 AgCl.

II. Probe, 2 Stunden lang bei 80° getrocknet:
0,1655 g gaben 0,0550 SnO₂ und 0,1611 AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	27,14	26,40	26,19
Cl	24,29	23,96	24,07
I. Sn : Cl =	1 : 3,04.	II. Sn : Cl = 1 : 3,08.	

Es wurde versucht, aus Salicylphenol mit Hilfe von Dimethylsulfat Salicylphenolmonomethyläther darzustellen, der dann, wie die Grundsubstanz, in eine Zinnverbindung übergeführt werden sollte. Es konnte aber nur der schon von Störmer¹⁾ beschriebene *Dimethyläther* des Salicylphenols isoliert werden; man erhält ihn am besten folgendermaßen:

Man löst 3,5 g Salicylphenol in überschüssiger 30prozentiger Natronlauge, gibt einen Überschuß von Dimethylsulfat hinzu und schüttelt das Ganze etwa 20 Min. lang gut durch. Es entsteht so eine ölige, bald erstarrende Masse, die gut mit wäßrigem Ammoniak ausgekocht und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Der reine Dimethyläther (Ausbeute etwa 2 g) bildet schöne, farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°; sie sind gut löslich in Eisessig, Äther, Benzol und heißem Alkohol, in Natronlauge und wäßrigem Ammoniak lösen sie sich nicht.

I. 0,2557 g gaben nach Zeisel 0,4823 AgJ.

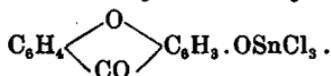
II. 0,2002 g „ nach Zeisel 0,3872 AgJ.

	Ber.	Gef.	
		I	II
CH ₃	12,40	12,05	12,34

¹⁾ Störmer (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 323 [1908]) kondensiert Salicylaldehydmethyläther mit Magnesium-p-jodanisol und oxydiert das entstandene Benzhydrol mit Bichromat und Schwefelsäure; der Schmelzpunkt des Dimethyläthers liegt nach ihm bei 100°.

c) Zinnverbindungen von Xanthonderivaten.

1. Zinnverbindung des 1-Oxyxanthons,

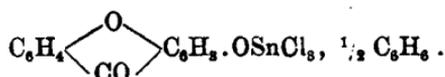


Das angewandte 1-Oxyxanthon hatte den Schmelzpunkt 147°; es war aus Resorcin und Salicylsäure unter Anwendung von wasserfreiem Zinkchlorid als Kondensationsmittel erhalten worden.¹⁾

Zur Darstellung der Zinnverbindung erhitzt man eine Benzollösung von 1 Mol 1-Oxyxanthon und 2 Molen Zinntetrachlorid etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Abschluß von Feuchtigkeit zum Sieden. Es scheiden sich allmählich in reichlicher Menge kleine, glitzernde, gelbe Kryställchen ab, die mit Benzol gewaschen und neben P₂O₅ getrocknet werden.

Der Körper löst sich in Pyridin mit gelber Farbe; nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines weißen Niederschlags. In Alkohol und in viel siedendem Benzol ist der Körper ebenfalls mit gelber Farbe löslich; durch kochendes Wasser wird er schnell zersetzt; sein Schmelzpunkt liegt bei 282—284°.

Die Analysen exsiccatorrockner Substanzproben stimmen gut auf die Formel:

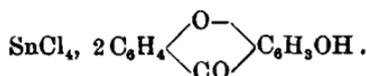


I.	0,2445 g	gaben	0,0784	SnO ₂	und	0,2227	AgCl.
II.	0,1540 g	„	0,0482	SnO ₂	„	0,1416	AgCl.
III.	0,1496 g	„	0,0468	SnO ₂	„	0,1354	AgCl.

	Ber.		Gef.		
			I	II	III
Sn	25,03		25,27	24,66	24,65
Cl	22,40		22,52	22,73	22,38
I. Sn : Cl = 1 : 2,99.		II. Sn : Cl = 1 : 3,09.			III. Sn : Cl = 1 : 3,04.

¹⁾ Michael, Am. chem. Journ. 5, 91 (1883—1884).

2. Zinnverbindung des 2-Oxyxanthons.



Das 2-Oxyxanthon, dargestellt aus Salicylsäure, Hydrochinon und Essigsäureanhydrid¹⁾, bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpt. 229—231°, die sich in Kalilauge mit gelber Farbe lösen.

Gibt man zu einer heißen Aufschlammung von 0,4 g 2-Oxyxanthon in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid und schüttelt gut durch, so setzt sich allmählich ein braungelbes Pulver ab. Es liegt hier ein Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an 2-Oxyxanthon vor. Erhitzt man nun die Reaktionsmasse einen ganzen Tag lang auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so erfolgt keine weitere Veränderung, vor allem tritt keine Substitution ein. Zur Analyse wurde das Reaktionsprodukt gut mit Benzol gewaschen und im Vakuum auf Ton neben P₂O₅ getrocknet.

Der Körper bildet ein gelbbraunes Pulver, welches bei etwa 229° zusammenezusintern beginnt und bei 239° ziemlich scharf schmilzt. Beim Schütteln mit Wasser zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Pyridin gibt eine trübe, fast farblose Lösung; Alkohol löst zu einer gelbstichigen klaren Flüssigkeit.²⁾

I.	0,1498 g	gaben	0,0348	SnO ₂	und	0,1277	AgCl.
II.	0,1210 g	„	0,0276	SnO ₂ .			
III.	0,1574 g	„	0,0341	SnO ₂	und	0,1298	AgCl.
IV.	0,1126 g	„	0,0940	AgCl.			

	Ber.	Gef.			
		I	II	III	IV
Sn	17,37	18,31	17,98	17,07	—
Cl	20,73	21,06	—	20,39	20,64

¹⁾ v. Kostanecki und Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1648 (1892).

²⁾ Die Analysen beziehen sich auf Substanzproben, die durch stundenlanges Erhitzen der Komponenten mit Benzol erhalten worden sind.

Die Analysendaten der einzelnen Substanzproben schwanken etwas, zeigen aber unzweifelhaft, daß Additionsprodukte vorliegen.

3. Zinnverbindung des 4-Oxyxanthons.

Das 4-Oxyxanthon wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Salicylsäure und Brenzkatechin erhalten¹⁾; es bestand aus voluminösen farblosen Nadelchen vom Schmelzp. 242°, die sich in Natronlauge mit tiefgelber Farbe lösten. In der Literatur ist als Schmelzp. 224° angegeben.

Auch hier gelingt es ebensowenig wie beim 2-Oxyxanthon ein Substitutionsprodukt zu erhalten. Gibt man zu einer Lösung von 0,3 g 4-Oxyxanthon in absolutem Benzol 0,4 g Zinntetrachlorid und erhitzt dann das Ganze etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit an den Wänden des Gefäßes gelbe Krystalle ab, die aus einem Additionsprodukt von SnCl_4 an 4-Oxyxanthon bestehen.

Zur Analyse werden die Krystalle mit Benzol gewaschen und im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet. Sie schmelzen unter vorhergehender Erweichung bei etwa 230°; in Alkohol und Eisessig sind sie farblos löslich, durch Wasser werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1392 g gaben 0,0359 SnO_2 und 0,1255 g AgCl .

Gef. 19,19 Sn, 22,29 Cl.

Das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor ist 1:3,90; die Analysenwerte von Zinn und Chlor sind für eine Verbindung $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, welche 17,37 Proz. Sn und 20,73 Proz. Cl verlangt, etwas zu hoch; wahrscheinlich ist dem Oxyxanthonadditionsprodukt ein wenig Zinnchloridhydrat beigemischt, dessen Ent-

¹⁾ v. Kostanecki und Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1649 (1892).

stehung bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen (stundenlanges Kochen der Komponenten in Benzollösung und langsames Auskrystallisierenlassen der Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur) nicht ganz vermieden werden kann.

d) Zinnverbindungen von Chalkonderivaten.

1. Zinnverbindung des Benzalpäonols.



Die Darstellung des Benzalpäonols erfolgte durch Kondensation von Päonol mit Benzaldehyd¹⁾; glänzende, flache, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 108°.

Fügt man zu einer Lösung von 0,3 g Benzalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid, so fällt sofort ein krystallinischer braun-oranger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird. Er bildet nach dem Trocknen glänzende, bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 265° (rötlichbraune Schmelze), die aus einem Gemenge von Additionsprodukt und Substitutionsprodukt bestehen, in welchem ersteres überwiegt.

0,2065 g gaben 0,0543 SnO_2 und 0,1902 AgCl.

Gef. 20,72 Sn; 22,77 Cl. Sn:Cl = 1:3,7.

Das reine Substitutionsprodukt erhält man folgendermaßen: Man gibt zu einer schwach erwärmten Lösung von 0,3 g Benzalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g Zinntetrachlorid; dann erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden: Der primär entstandene, braunrote Niederschlag verwandelt sich bald in ein schön orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches man nach dreistündiger Versuchsdauer abfiltriert, mit Benzol wäscht und im Vakuum neben P_2O_5 trocknet.

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 311 (1899).

Der Körper hält sich an der Luft einige Zeit lang unverändert; er schmilzt bei etwa 278° zu einer rötlich-braunen Flüssigkeit. In Pyridin löst er sich gut mit gelber Farbe; läßt man die Lösung an freier Luft stehen, so scheiden sich an den Wänden des Gefäßes allmählich kleine, weiße Kryställchen ab. Durch kochendes Wasser wird der Körper zersetzt; Alkohol löst ihn mit gelber Farbe, in siedendem Benzol ist er fast unlöslich.

Die Analysenresultate stimmen gut auf benzolfreie Substanz.

I.	0,2706 g	gaben	0,2422 AgCl	und	0,0842 SnO ₂ .
II.	0,1507 g	„	0,1357 AgCl	„	0,0470 SnO ₂ .
III.	0,1304 g	„	0,1165 AgCl	„	0,0404 SnO ₂ .

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	24,87	24,52	24,58	24,42
Cl	22,25	22,14	22,27	22,09

I. Sn:Cl = 1:3,03 II. Sn:Cl = 1:3,04 III. Sn:Cl = 1:3,03.

2. Zinnverbindung des *p*-Anisalpäonols.



Das Anisalpäonol wurde durch Kondensation von Päonol mit Anisaldehyd erhalten.¹⁾ Tiefgelbe Nadeln vom Schmelzp. 113—114°.

Man gibt zur Darstellung der Zinnverbindung zu einer Lösung von 0,5 g Anisalpäonol in heißem, absolutem Benzol eine Benzollösung von 1 g Zinntetrachlorid. Es bildet sich primär ein dunkelrotes Additionsprodukt, welches sich beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad allmählich in einen schön orangerot gefärbten Körper umwandelt. Nach etwa vierstündiger Versuchsdauer filtriert man das Reaktionsprodukt schnell ab, wäscht es gut mit absolutem Benzol und trocknet es auf Ton neben P₂O₅. Ausbeute sehr gut.

Der Körper bildet orangerote, kleine Kryställchen, die sich einige Zeit lang an der Luft unverändert halten.

¹⁾ v. Kostanecki u. Osiuř, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 322 (1899).

Er besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, gegen 250° ist er zu einer tiefroten Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er äußerlich nur wenig verändert; kocht man ihn mit Wasser, so tritt völlige Zersetzung ein. In Pyridin löst er sich mit rötlichgelber Farbe; etwas löslich ist er mit gelber Farbe in Alkohol, Eisessig und siedendem Benzol.

Die Substanz wurde einige Stunden lang bei 80° getrocknet; nach den Analysenresultaten zu schließen enthält sie nach dem Trocknen noch $\frac{1}{4}$ Mol. Benzol (die Gewichtsabnahme betrug bei 80° etwa 6 Proz.).

0,1246 g gaben 0,1018 AgCl und 0,0348 SnO₂.

	Ber.	Gef.
Sn	22,54	22,01
Cl	20,17	20,21

Sn:Cl = 1:3,08.

3. Zinnverbindung des Piperonalpäonols.



Die Darstellung des Piperonalpäonols erfolgte durch Kondensation von Päonol mit Piperonal.¹⁾ Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 147° .

Man gibt zu einer heißen Lösung von 0,5 g Piperonalpäonol in absolutem Benzol eine Benzollösung von 1 g Zinntetrachlorid und erwärmt dann die Flüssigkeit etwa 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad zum Sieden. Der primär entstandene dunkelrote Niederschlag wird beim Kochen des Reaktionsgemisches allmählich heller und geht schließlich in ein orangerotes, krystallinisches Pulver über. Man filtriert schnell ab, wäscht gut mit absolutem Benzol und trocknet auf Ton neben P₂O₅. Ausbeute sehr gut.

Der Körper bildet schöne, orangerote, kleine Kryställchen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen; oberhalb 200° zersetzen sie sich unter Braunfärbung. An

¹⁾ Emilewicz und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 312 (1899).

der Luft ist der Körper stundenlang unverändert haltbar. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er in einigen Minuten kaum angegriffen; kochendes Wasser zersetzt schnell zu einer gelben Masse. In heißem Alkohol und heißem Eisessig ist er gut mit gelber Farbe löslich; Benzol und Chloroform lösen nur wenig.

Zur Analyse wurde die Substanz einige Stunden lang bei 80° getrocknet; sie enthielt dann noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. C_8H_8 .

I. 0,2441 g gaben 0,1814 AgCl und 0,0624 SnO_2 .

II. 0,1760 g „ 0,1287 AgCl „ 0,0456 SnO_2 .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	21,19	20,14	20,42
Cl	18,97	18,38	18,09
I. Sn:Cl = 1:3,04		II. Sn:Cl = 1:2,97.	

4. Zinnverbindung aus o-Oxybenzalacetophenon.

o-Oxybenzalacetophenon wurde durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon erhalten.¹⁾ Gelbe Blättchen vom Schmelzp. $153-155^{\circ}$.

Gibt man zu einer Benzollösung von o-Oxybenzalacetophenon bei gewöhnlicher Temperatur Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 1:1,3), so färbt sich die Flüssigkeit schön orangefarben und es setzt sich bald ein orangefarbenes Öl ab, welches in einigen Tagen harzartig erstarrt. Erwärmt man aber die Komponenten in Benzollösung miteinander, so bildet sich ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach den Resultaten der Analyse ein Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an eine organische Verbindung von der empirischen Zusammensetzung des Oxybenzalacetophenons ist (1 Mol zu 1 Mol).

Der Körper enthält aber als organische Komponente kein unverändertes Oxyketon. Schüttelt man ihn

¹⁾ Bablich und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 283 (1896).

nämlich mit wäßrigem Alkali, so geht nur ein geringer Teil mit gelber Farbe in Lösung, während sich o-Oxybenzalacetophenon selbst in Alkali mit tieforanger Farbe löst. Auch gelingt es nicht, o-Oxybenzalacetophenon aus dem Additionsprodukt zurückzugewinnen. Die Untersuchung des Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

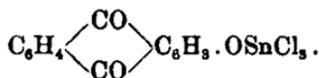
I. 0,1858 g gaben 0,2266 AgCl und 0,0598 SnO₂.

II. 0,3042 g „ 0,3619 AgCl „ 0,0966 SnO₂.

	Ber. für	Gef.	
	SnCl ₄ , C ₁₅ H ₁₂ O ₂	I	II
Sn	24,54	25,36	25,03
Cl	29,28	30,17	29,43
I. Sn:Cl = 1:3,99		II. Sn:Cl = 1:3,94.	

e) Zinnverbindungen von Anthrachinonderivaten.

1. Zinnverbindung des 1-Oxyanthrachinons.



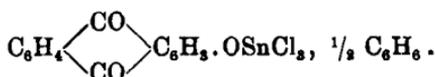
Man löst reines 1-Oxyanthrachinon — kleine grünstichig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 193⁰¹⁾ — in nicht zu viel heißem, absolutem Benzol, gibt zur Lösung pro 0,4 g Chinon 0,7 g wasserfreies Zinntetrachlorid, gelöst in Benzol, und erwärmt das Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden lang bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Aus der rotstichig gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich ein braunrotes Pulver aus. Man gießt die Mutterlauge ab, gibt zu dem Rückstand wasserfreies Benzol, schüttelt gut um, filtriert schnell durch ein mit Benzol befeuchtetes Faltenfilter und wäscht das Pulver gut mit Benzol aus.

Auf Ton über P₂O₅ getrocknet, bildet die Zinnverbindung ein braunstichig rotes Pulver, welches sich an der Luft (wohl unter H₂O-Aufnahme) bald gelb färbt. Auch mit Wasser geht der Körper schnell in eine gelbe

¹⁾ Das rohe 1-Oxyanthrachinon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt; es wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Masse über; kocht man mit Wasser, so findet völlige Zersetzung unter Zinnsäureabscheidung statt. Beim Erhitzen wird die Farbe des Körpers dunkler; er besitzt keinen Schmelzpunkt. Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Pyridin lösen ihn mit tiefgelber Farbe; in Benzol ist er nur wenig löslich.

Die exsiccatorrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 80° (2 Stunden lang) 1,84 Proz. an Gewicht. Die Analysen der bei 80° getrockneten Substanz stimmen auf die Formel:

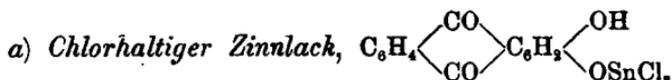


0,1832 g gaben 0,0574 SnO₂; 0,1196 g gaben 0,1026 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	24,41	24,69
Cl	21,85	21,21

Sn:Cl = 1:2,9.

2. Zinnverbindungen des Alizarins.



Man schlämmt 1 Mol reines, sublimiertes, gut gepulvertes Alizarin in heißem absolutem Benzol auf und gibt eine Benzollösung von 2 Molen Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht sofort eine grünstichig braune Lösung, aus der sich beim Kochen auf dem Wasserbad unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit der gesuchte Zinnlack als violettschwarzes Pulver ausscheidet. Nach etwa 6 stündiger Versuchsdauer gießt man die Benzolschicht ab, wäscht den Rückstand im Kölbchen schnell einige Male mit absolutem Benzol und trocknet ihn dann zwischen zwei Tonplatten über Phosphorpentoxyd. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Verbindung bildet ein schön violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft, wohl unter Wasseraufnahme, zunächst braun, dann orange färbt. Diese Veränderung erfolgt so schnell, daß es nur

unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt, den Zinnlack in reiner Form zur Analyse zu bringen. Neben P_2O_5 wird das orangefarbene Produkt allmählich wieder braun; es gelingt aber nicht — auch nicht durch Erhitzen auf 100° — das aufgenommene Wasser vollständig wieder zu entfernen.

Der violettschwarze Lack ist mit oranger Farbe gut löslich in Alkohol; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbener Niederschlag aus. Die Eisessiglösung des Lacks ist gelb gefärbt; in Benzol ist er etwas mit gelbgrüner Farbe löslich.

Gibt man zu dem Lack ein wenig Wasser, so verwandelt er sich sofort in eine orangefarbene Masse; fügt man nun Ammoniak hinzu, so bildet sich primär eine violettrote Lösung, deren Farbe aber bald in orangefarben umschlägt. Die orangefarben gewordene Flüssigkeit kann man beliebig lange kochen, ohne daß eine weitere Farbenänderung eintritt; wahrscheinlich liegt hier eine Lösung des chlorfreien Alizarinzinnlacks vor (siehe weiter unten); Wolle wird von dieser Lösung schön orange angefärbt.

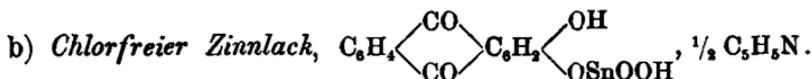
Das Verhalten der violettschwarzen Zinnverbindung gegen Pyridin wird im nächsten Abschnitt auseinandergesetzt.

Analysiert wurden drei verschiedene bei 100° bis fast zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanzproben. Die gefundenen Analysenwerte stimmen am besten auf

die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OSnCl_3 \end{matrix}$, $\frac{1}{4} C_6H_6$.

- I. 0,2101 g gaben 0,0648 SnO_2 ; 0,2130 g gaben 0,1854 $AgCl$.
 II. 0,1762 g „ 0,0559 SnO_2 ; 0,1456 g „ 0,1284 $AgCl$.
 III. 0,2135 g „ 0,0658 SnO_2 und 0,1878 $AgCl$.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	24,59	24,32	25,00	24,24
Cl	22,00	21,52	21,80	21,76
I. Sn:Cl = 1:2,97	II. Sn:Cl = 1:2,92	III. Sn:Cl = 1:3,01.		



Man löst 1,2 g der chlorhaltigen Alizarinzinnverbindung in etwa $4\frac{1}{2}$ ccm reinem Pyridin und gibt zu der tief orangefarbenen Flüssigkeit tropfenweise unter Umrühren 15 ccm Wasser. Es fällt dann die gesuchte Verbindung als gut filtrierbarer orangeroter Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen filtriert man die Fällung ab und wäscht sie mit schwach essigsäurehaltigem Wasser gut aus. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g lufttrockenes Produkt.

Wie die folgenden Analysen zweier verschiedener Substanzproben zeigen, besitzt der so dargestellte Alizarinzinnlack nur noch einen geringen Chlorgehalt.

I. 0,0603 g, lufttrocken, gaben 0,0012 AgCl = 0,49 Cl.

II. 0,1166 g, " " 0,0031 AgCl = 0,66 Cl.

Auf folgende Weise läßt sich der Chlorgehalt des Lacks noch weiter herabdrücken: Man löst das Rohprodukt in wenig Pyridin und gibt dann zur Lösung tropfenweise 5 prozentige Essigsäure (mit reinem Wasser entsteht eine schwer filtrierbare Fällung). Es fällt wiederum ein orangeroter pulvriger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Zwei so gereinigte Substanzproben gaben bei der Chlorbestimmung folgende Resultate:

I. 0,1414 g, lufttrocken, gaben 0,0015 AgCl; gef. 0,23 Cl.

II. 0,3996 g, getrocknet bei 100°, gaben 0,0025 AgCl; gef. 0,15 Cl.

Der chlorfreie Zinnlack bildet ein leuchtend orangefarbenes Pulver (Alizarin ist im pulv. Zustand nur gelb gefärbt). Er ist mit oranger Farbe spielend löslich in Pyridin, viel leichter als Alizarin selbst. In kaltem Alkohol löst er sich etwas mit gelber Farbe, beim Kochen mit Alkohol entsteht eine klare, gelborange Lösung; der Rückstand ist nur minimal. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Eisessig löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben; beim Kochen mit

Eisessig erhält man eine klare, tieforangefarbene Flüssigkeit; mit Wasser fällt aus der Eisessiglösung ein orangegelber Niederschlag aus.

Schüttelt man den Lack mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt er sich allmählich in das gelbe Pulver des zinnfreien Alizarins. Kalilauge zersetzt die Verbindung sofort; es entsteht eine bläulich violette Flüssigkeit, deren Farbe mit der einer Lösung von Alizarin in wäßrigem Kali übereinstimmt.

In verdünnter wäßriger Soda löst sich der Lack gut mit schön orangeroter Farbe; beim Kochen der Lösung ändert sich die Farbe nicht. Durch wäßriges Ammoniak wird er ebenfalls mit leuchtend orangeroter Farbe aufgenommen; man kann auch diese Lösung kochen, ohne daß Zersetzung (Änderung der Farbennuance) eintritt.¹⁾ Essigsäure fällt aus der ammoniakalischen Lösung einen orangefarbenen Niederschlag aus.

Durch Kochen mit absolutem Äther wird dem Lack allmählich etwas Alizarin entzogen. Als 0,2429 g einer bei 70° getrockneten, nicht umgefällten Lackprobe $\frac{1}{3}$ Stunde lang am Rückflußkühler mit 45 ccm absolutem Äther erhitzt wurden, lösten sich etwa 0,0018 g fast zinnfreies Alizarin auf. Der Rückstand gab beim Kochen mit 45 ccm abs. Äther wieder etwas Alizarin (0,0024 g) an den Äther ab und so fort. Bemerkt sei hierbei, daß 45 ccm abs. Äther rund 0,1 g reines Alizarin aufzulösen vermögen.

I. Nicht umgefällter, bei 80—100° bis fast zur Gewichtskonstanz getrockneter Lack.

0,1662 g gaben 0,0574 SnO₂.

0,2104 g „ 3,5 ccm Stickgas bei 18° und 726 mm Druck.

II. Umgefällter, im Dampftrockenschrank bis fast zur Gewichtskonstanz getrockneter Lack.²⁾

¹⁾ Die Lösungsfarben des Lacks in wäßriger Soda und wäßrigem Ammoniak sind also ganz verschieden von den Lösungsfarben des zinnfreien Alizarins in diesen Flüssigkeiten.

²⁾ Proben I und II sind zunächst neben P₂O₅ getrocknet worden.

0,3996 g gaben 0,1411 SnO₂ und 0,0025 AgCl.

0,2883 g „ 3,95 ccm Stickgas bei 18° u. 728,7 mm Druck.
Ber. Gef.

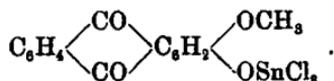
		I	II
Sn	27,64	27,22	27,83
N	1,63	1,85	1,51
Cl	0,00	—	0,15

Färbeversuche. Es gelang nicht Wolle und Seide mit einer rein ammoniakalischen Lösung des Lacks anzufärben. Erst auf Zusatz von Chlorammonium wurden die Farbbäder von Wolle und Seide weitgehend ausgezogen.

Zu den Färbeversuchen wurde 1 g des Lacks in der Wärme in einem Gemisch von 20 ccm 25 prozentigem Ammoniak und 280 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden je 10 ccm auf das Fünffache verdünnt und dann als Farbbäder benutzt. Seide und Wolle (je 0,7 g) wurden von diesen Bädern bei Wasserbadtemperatur gut angefärbt, sobald etwas Chlorammonium hinzugefügt wurde; Baumwolle verhielt sich ganz indifferent gegen die Farblösungen.

Die auf Wolle und Seide erhaltenen Färbungen sind schön orangerot, aber unecht. Kochen mit Wasser vertragen sie zwar ganz gut, durch verdünnte Mineralsäuren werden sie aber schnell zerstört. Gegen kalte Seife sind sie ziemlich stabil, heiße Seifenlösungen vernichten die Farbe.

3. Zinnverbindung des Alizarin-β-methyläthers.



Darstellung des Alizarinmonomethyläthers durch Kochen von Alizarinnatrium mit Dimethylsulfat und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol.¹⁾ Gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 228°, die sich in heißer Natronlauge mit schön roter Farbe lösen.

¹⁾ Graebe und Aders, diese *Annalen* 318, 369 (1901).

Man löst 0,4 g Alizarinmonomethyläther in heißem, absolutem Benzol und gibt eine Benzollösung von 0,8 g Zinntetrachlorid hinzu. Die ursprünglich orange Farbe der Flüssigkeit schlägt dann nach dunkelrot um. Kocht man nun das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß, so scheidet sich allmählich ein glänzend violettstichig schwarzes, krystallinisches Pulver ab. Nach etwa 7 Stunden beendet man den Versuch, gießt die Mutterlauge von dem Niederschlag ab, wäscht letzteren im Kölbchen mit Benzol und trocknet ihn auf Ton neben P_2O_5 .

An der Luft nimmt die Zinnverbindung des Alizarinmethyläthers ganz allmählich, erst im Verlaufe einiger Stunden, eine orangegelbe Farbe an; sie ist also viel stabiler als die analog zusammengesetzte Verbindung des Alizarins. Neben Phosphorpentoxyd, ebenso beim Erhitzen auf 100° , wird das orangegelbe Pulver braun, aber nicht wieder schwarz.

Ein Schmelzpunkt läßt sich im Capillarröhrchen nicht beobachten; erwärmt man die Substanz auf dem Platinspatel, so entsteht bei relativ hoher Temperatur unter Zersetzung eine schwarze Schmelze.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt die Substanz allmählich in ein tiefgelb gefärbtes Pulver; kocht man mit Wasser, so erfolgt Abscheidung von Zinnsäure. In Pyridin löst sich die Substanz gut mit schön oranger Farbe; innerhalb einer Minute schlägt die Farbe nach gelb um und es setzt sich allmählich ein gelber Niederschlag ab. Auch mit Alkohol entsteht primär eine schön orangefarbene Lösung, aus der sich aber schon nach wenigen Sekunden ein gelbes Pulver ausscheidet. In Benzol löst sich die Substanz etwas mit grünlicher Farbe.

Um aus dem Zinnlack den Alizarinmonomethyläther zurückzugewinnen, erwärmt man ihn etwa 1 Stunde lang in wäßriger Suspension, saugt den Niederschlag ab und kocht ihn mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung

scheidet sich beim Erkalten der Alizarinmonomethyläther in schönen, gelben Nadeln ab; sie schmelzen bei 228° und lösen sich in alkoholischem Kali mit charakteristischer roter Farbe.

Es wurden zwei verschiedene Substanzproben analysiert; beide wurden zur Analyse vorsichtig bei 100° getrocknet. In der Farbe wichen die Proben etwas voneinander ab; I. zeigte einen bronzefarbenen Glanz, II. bildete ein violettstichig schwarzes Pulver. Die Analysen stimmen

auf die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OSnCl_2 \end{array}$, $\frac{1}{2} C_6H_6$.

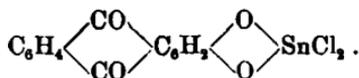
I.	0,2478 g	gaben	0,2042	AgCl.
	0,1975 g	„	0,0561	SnO ₂ .
II.	0,1171 g	„	0,0950	AgCl.
	0,1337 g	„	0,0392	SnO ₂ .

Ber.

Gef.

		I	II
Sn	23,00	22,38	23,11
Cl	20,58	20,37	20,06
I. Sn : Cl =	1 : 3,06.	II. Sn : Cl =	1 : 2,91.

4. Zinnverbindung des Chinizarins,



Gibt man zu einer heißen, orangefarbenen Lösung von 0,4 g Chinizarin in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,6 g wasserfreiem Zinntetrachlorid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blutrot; beim Kochen auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß scheidet sich sodann die Zinnverbindung des Chinizarins allmählich als schön sammetglänzendes, bordeauxrotes, krystallinisches Pulver ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut auf dem Filter mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen auf höhere Temperatur färbt sie sich schwarz. In Pyridin löst sie sich mit braungelber Farbe, auch ist sie etwas löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Durch

Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird sie in einigen Minuten nicht verändert. Kocht man mit Wasser, so entsteht unter Zersetzung ein orangefarbenes Pulver.

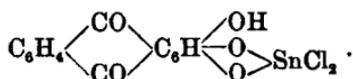
Zur Analyse wurde die Substanz bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,1626 g einer neben absolutem Benzol aufbewahrten Substanzprobe nahmen beim Erhitzen auf 110° ab um 0,0305 g; Gewichtsverlust 18,8 Proz. Für ein Additionsprodukt mit 1 Mol. C_6H_6 berechnet sich ein Gehalt an Benzol von 15,4 Proz.

Der bei etwa 100° getrocknete Lack ist benzolfrei.

- I. 0,0916 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0322 SnO_2 .
 II. 0,1797 g, „ 110° „ „ 0,0623 SnO_2 .
 0,1279 g, „ 110° „ „ 0,0863 $AgCl$.
 III. 0,1889 g, bei 80—100° getrocknet, gaben 0,0671 SnO_2 und 0,1312 $AgCl$.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	27,80	27,70	27,32	27,99
Cl	16,59	—	16,68	17,23
II. Sn : Cl = 1 : 2,05.		III. Sn : Cl = 1 : 2,06.		

5. Zinnverbindung des Purpurins,



Man gibt zu einer heißen Aufschlammung von 0,4 g reinem, wasserfreiem Purpurin in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,8 g $SnCl_4$ und erhitzt das Ganze etwa 6 Stunden auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden. Es scheidet sich ein dunkles, fast schwarzes Pulver aus, welches schnell von der Mutterlauge befreit, dann im Kölbchen mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Purpurinzinnlack bildet ein fast schwarzes kristallinisches Pulver mit braunviolettem Stich, welches sich an der Luft stundenlang hält, ohne daß die Farbe wie beim violettschwarzen Alizarinzinnlack nach orange umschlägt. In Berührung mit Wasser geht die Verbindung ganz allmählich in ein braunes Pulver über. Sie

ist mit oranger Farbe gut löslich in absolutem und gewöhnlichem Alkohol. Sehr leicht löst sie sich in Pyridin; gibt man zur orangeroten Pyridinlösung tropfenweise Wasser, so fällt ein orangeroter, pulveriger Niederschlag aus (wohl aus dem chlorfreien Zinnlack des Purpurins bestehend), der mit schön oranger Farbe gut löslich in wäßriger Soda und wäßrigem Ammoniak ist.

Die käuflichen Proben von Purpurin¹⁾ gaben Zinnlacke, bei denen das Atomverhältnis von Zinn zu Chlor zwischen 1:2,2 und 1:2,3 schwankte.²⁾ Ein reiner Lack mit gutstimmendem Atomverhältnis wurde erst erhalten, als das käufliche Purpurin zunächst sorgfältig durch Umkrystallisieren aus siedender Alaunlösung und dann aus siedendem Alkohol gereinigt worden war.³⁾ Das reine Purpurin bildete schöne, gelbe bis orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen wasserfrei und gleichzeitig rotorange wurden; sein Schmelzpunkt lag bei 259°.

Die Analysen einer einige Stunden lang zunächst bei 80°, dann bei 100° getrockneten Lackprobe stimmen

am besten auf die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \\ \diagdown O \end{matrix} SnCl_2, 1 C_6H_6.$

0,1055 g gaben 0,0800 SnO₂ und 0,0567 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	22,80	22,41
Cl	13,60	13,30

Sn : Cl = 1 : 1,99.

6. Verhalten des 2-Oxyanthrachinons und des Hystazarins gegen Zinntetrachlorid.

Zu einer heißen Aufschlammung von 0,4 g 2-Oxyanthrachinon⁴⁾ in absolutem Benzol wurde eine Benzol-

¹⁾ Bezogen von C. A. F. Kahlbaum.

²⁾ Das gilt sowohl für die Proben, die nach den Angaben der Firma aus Krapp, wie auch für diejenigen, die aus Anthracen hergestellt waren.

³⁾ Über dieses Reinigungsverfahren siehe Schunck u. Römer, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 551 (1877).

⁴⁾ Das angewandte 2-Oxyanthrachinon, bezogen von Schuchardt, bildete glänzende, orangefarbene Nadeln vom Schmelzpt. 302°.

lösung von 1 g wasserfreiem Zinntetrachlorid gegeben; dann wurde das Reaktionsgemisch etwa einen Tag lang auf dem Wasserbade bei Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Das Aussehen der Krystalle änderte sich nicht; sie wurden nach Beendigung des Prozesses von der Mutterlauge befreit und gut mit Benzol gewaschen. Die Zinnbestimmung ergab, daß unverändertes Ausgangsmaterial vorlag:

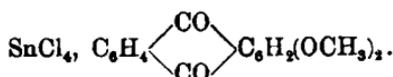
0,1706 g gaben 0,0009 SnO_2 . Gef. 0,42 Sn;

der Chlorgehalt der Substanz war so minimal, daß eine quantitative Bestimmung nicht ausgeführt zu werden brauchte.

Auch bei Anwendung von absolutem Essigester als Aufschlammungsmittel entstand mit 2-Oxyanthrachinon kein Zinnlack.

Ebensowenig wie dieses Monoxyanthrachinon ließ sich der Dioxykörper Hystazarin in eine Zinnverbindung überführen. Eine Aufschlammung von 1 Mol reinem Hystazarin¹⁾ in absolutem Benzol wurde mit 2 Molen SnCl_4 etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden erhitzt; dann wurde die kristallinische Masse abfiltriert, mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet. Die Substanz war fast zinnfrei [0,1294 g gaben 0,0002 SnO_2]; auch Chlor war nur in Spuren vorhanden.

7. Zinnverbindung des Alizarindimethyläthers²⁾,



Der Alizarindimethyläther läßt sich bequem nach der Methode von Graebe³⁾ darstellen, indem man Alizarin in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub zum Des-

¹⁾ Dargestellt durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Brenzkatechin.

²⁾ Bemerkte sei hier, daß sich mit Anthrachinon selbst keine SnCl_4 -Verbindung darstellen ließ.

³⁾ Diese Annalen 349, 209 (1906).

oxyalizarin reduziert, letzteres in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert und das entstandene Dimethyldeoxyalizarin in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert. — Der reine Alizarindimethyläther bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 214° , die in Alkali unlöslich sind.

Zur Darstellung eines möglichst reinen Additionsproduktes verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man gibt zu einer warmen Lösung von 0,4 g (1 Mol) Dimethyläther in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,8 g (2 Molen) Zinntetrachlorid und läßt dann die Flüssigkeit sofort erkalten. Die ausgeschiedenen bräunlich- bis goldgelb gefärbten Blättchen werden mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Analysiert wurden zwei verschiedene Substanzproben; die erste wurde vor der Analyse 2 Stunden lang, die zweite einen Tag lang neben P_2O_5 getrocknet. Die Analysen der zweiten Probe stimmen am besten auf die angegebene Formel:

I.	0,2089 g	gaben	0,0571	SnO_2	und	0,2138	$AgCl$.
II.	0,1787 g	„	0,1906	$AgCl$.			
	0,1171 g	„	0,0327	SnO_2 .			

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	22,50	21,54	22,01
Cl	26,84	25,31	26,37
I. Sn : Cl = 1 : 3,94.		II. Sn : Cl = 1 : 4,02.	

Die Farbe des Additionsproduktes ist fast identisch mit der des Dimethylalizarins selbst; es tritt also bei der Addition von $SnCl_4$ an Dimethylalizarin keine wesentliche Farbvertiefung ein.

In heißem absolutem Alkohol löst sich der Körper mit gelber, in heißem absolutem Benzol mit orangegelber Farbe; durch siedendes Wasser wird er unter Zinnsäureabscheidung zerstört. Erhitzt man ihn vorsichtig auf einem Platinspatel, so entsteht eine dunkelbraune Masse, die mit alkoholischem Kali eine schön rote Lösung gibt,

ein Zeichen, daß sich, wenigstens partiell, die Zinnverbindung des Alizarin- β -methyläthers gebildet hat.

Diese Umwandlung der SnCl_4 -Verbindung des Alizarindimethyläthers in die SnCl_3 -Verbindung des Alizarinmonomethyläthers läßt sich glatter bei Gegenwart von Benzol durchführen.

Man gibt zu einer Lösung von 0,7 g Dimethylalizarin in heißem Benzol etwa 2 g SnCl_4 . Es scheidet sich dann bald das bräunlichgelbe Additionsprodukt von SnCl_4 an Dimethylalizarin an den Wänden des Gefäßes ab; gleichzeitig bildet sich eine dunkelbraune Lösung. Erhitzt man nun das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß längere Zeit zum Sieden, so setzen sich an den Gefäßwänden allmählich dunkelfarbige Krystalle ab, indem gleichzeitig die ursprünglichen bräunlichgelben Blättchen mehr und mehr verschwinden. Nach sechstägiger Versuchsdauer gießt man die Benzolschicht von den Krystallen ab und wäscht den Rückstand gut mit Benzol aus. Durch vorsichtiges Schlämmen mit Benzol läßt sich leicht ein fast schwarzes krystallinisches Pulver von einer noch nicht völlig umgesetzten braunroten bis braunschwarzen Masse trennen.

Das schwarze Pulver besteht in der Hauptsache aus dem Zinnlack des Alizarin- β -methyläthers. Zersetzt man das Pulver mit siedendem Wasser und kocht den abfiltrierten Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol aus, so erhält man in guter Ausbeute schöne, gelbe, glänzende Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 225° schmelzen (Schmelzpunkt des reinen Alizarinmonomethyläthers 228°) und mit alkoholischem Kali die charakteristische rote Farbenreaktion des Alizarin- β -methyläthers geben.¹⁾

Die Analyse einer bei 100° getrockneten Probe des schwarzen Pulvers gab folgendes Resultat, welches eben-

¹⁾ Das Ausgangsmaterial, das Dimethylalizarin, ist ganz indifferent gegen Kali.

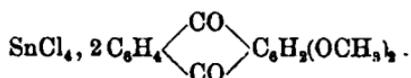
falls zeigt, daß in der Hauptsache die Zinnverbindung des Alizarin- β -methyläthers vorliegt:

0,0586 g gaben 0,0182 SnO₂ und 0,0496 AgCl.

Gef.: 20,93 Cl; 24,47 Sn.

Sn : Cl = 1 : 2,9.

8. Zinnverbindung des Hystazarindimethyläthers,



Der Hystazarindimethyläther — gelbe Nadeln vom Schmelzp. 237° — wird am einfachsten so erhalten, daß man zunächst, unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator, Phthalsäureanhydrid mit Veratrol zur Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoesäure kondensiert und dann diese Säure durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in das Anthrachinonderivat verwandelt.¹⁾

Zur Darstellung des Additionsproduktes löst man 0,4 g (1 Mol) des Dimethyläthers in heißem absolutem Benzol und gibt 0,8 g (2 Mole) SnCl₄, in Benzol gelöst, hinzu. Die ursprünglich grünstichig gelbe Farbe der Lösung schlägt sofort nach orange um. Man läßt die Flüssigkeit erkalten, saugt die ausgeschiedenen Krystalle schnell ab, wäscht sie mit Benzol und trocknet sie neben P₂O₅.

Der Körper bildet glänzende, braunorange Blättchen, die sich an der Luft schnell gelb färben. Beim Erhitzen auf etwa 200° färben sich die Krystalle grünlichgelb, bei 242° schmelzen sie. Mit wenig Pyridin gehen sie in ein grünstichig gelbes Pulver über, mit mehr Pyridin entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen an der Luft ein weißer Niederschlag abscheidet. Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt den Körper ebenfalls in ein grünstichig gelbes Pulver, kochendes Wasser zersetzt ihn unter Zinnsäureabscheidung.

¹⁾ Lagodzinski, diese Annalen 342, 99 (1905).

0,0820 g gaben 0,0159 SnO₂ und 0,0604 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	14,93	15,28
Cl	17,82	18,21

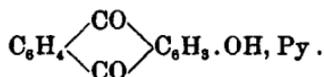
Sn : Cl = 1 : 4,01

Es gelingt nicht den Hystazarindimethyläther mit SnCl₄ partiell oder ganz zu entmethylieren, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Alizarindimethyläthers, aus dem sich mit SnCl₄ nur der Methylrest der o-ständigen Methoxygruppe entfernen läßt.

Kocht man eine Benzollösung von 0,4 g Hystazarindimethyläther etwa 2 Tage lang auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß mit 0,8 g Zinntetrachlorid, läßt dann die Flüssigkeit erkalten und zersetzt die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser, so resultiert unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 238—240° (aus Eisessig umkrystallisiert).

f) Pyridinverbindungen der Oxyanthrachinone.

1. Pyridinsalz des 2-Oxyanthrachinons,



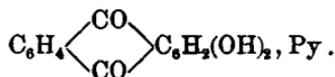
Beim Erkalten der heißen, orangegelben Lösung des 2-Oxyanthrachinons in reinem Pyridin krystallisieren kleine, glänzende, orangestichig gelbe Nadelchen aus; sie werden auf Ton neben P₂O₅ in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Die Farbe des Pyridinsalzes weicht nicht sehr von der des Grundkörpers ab.

I. 0,4752 g verloren bei 100° 0,1263 an Gewicht.

II. 0,5417 g „ „ 100° 0,1430 „ „ .

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	26,07	26,40	26,58

2. Pyridinsalz des Alizarins,



Entsteht beim Erkalten der heißen, orangefarbenen Lösung des Alizarins in reinem Pyridin als feinkrystallinisches, orangefarbenes Pulver von der Farbe der Alizarinkrystalle. Trocknen in einer Pyridinatmosphäre neben P_2O_5 .

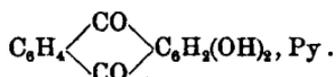
I. 0,3840 g verloren bei 100° 0,0960 an Gewicht.

II. 0,2598 g „ „ 100° 0,0644 „ „ .

Die bei 100° getrockneten Proben waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	24,76	25,00	24,79

3. Pyridinsalz des Hystazarins,



Hystazarin ist leicht löslich in Pyridin; beim Verdunsten der Lösung krystallisieren schöne, goldglänzende, bräunlichgelbe Blättchen aus. Sie werden neben P_2O_5 in einer Pyridinatmosphäre getrocknet.

0,1790 g verloren bei 100° 0,0446 an Gewicht.

Das bei 100° getrocknete Produkt war pyridinfrei.

	Ber.	Gef.
Py	24,76	24,92

4. Pyridinsalze des 2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinons.

2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinon wurden nach der Vorschrift von Rosenstiehl¹⁾ durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf m-Oxybenzoesäure erhalten.

Die Reaktionsmasse wurde nach den Angaben der Literatur aufgearbeitet; sie wurde in Wasser gegossen; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Dann wurde der schwärzgrüne Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, schließlich aus Alkohol allein umkrystallisiert.

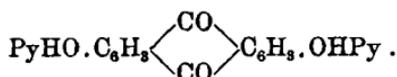
Es resultierten ziemlich dunkelfarbige Krystalle, in denen ein Gemenge von 2,6- und 1,7-Dioxyanthrachinon

¹⁾ Bull. 29, 401, 434 (1878).

(in der Hauptsache der 2,6-Dioxykörper) vorlag. Die weitere Reinigung des Rohproduktes und die Trennung der Komponenten mit Hilfe von Alkohol bereitete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nun, daß man sehr schnell reine Dioxyanthrachinone erhält, wenn man das dunkel-farbige Krystallgemenge aus Pyridin umkrystallisiert.

Aus einer heißen Pyridinlösung des Gemenges schieden sich beim Erkalten grünelbe bis braune Kry-stalle aus, die nach dem Abpressen auf Ton noch einmal aus Pyridin umkrystallisiert wurden. Es wurden so schöne gelbgefärbte Krystalle erhalten, die in der Haupt-sache aus länglichen Tafeln bestanden, denen aber feine Nadelchen beigemenget waren. Durch fraktionierte Kry-stallisation aus Pyridin ließen sich die Tafeln und die Nadeln leicht voneinander trennen. Die nähere Unter-suchung ergab, daß in den Tafeln das Dipyridinsalz des 2,6-Dioxyanthrachinons vorlag, während die Nadeln aus dem Monopyridinsalz des 1,7-Dioxykörpers bestanden.

a) *Pyridinsalz des 2,6-Dioxyanthrachinons,*



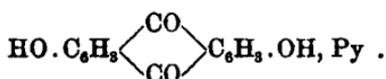
Gelbe Tafeln, die an der Luft unter Pyridinabgabe verwittern.

I.	0,3189 g	gaben bei 100°	einen Gewichtsverlust von 0,1270.
II.	0,3228 g	„ „ 100°	„ „ „ 0,1280.
		Ber.	Gef.

			I	II
Py	39,68		39,82	39,65

Der Trockenrückstand war pyridinfrei, er stellte reines 2,6-Dioxyanthrachinon dar, charakterisiert durch ein in Wasser schwer lösliches rotes Natriumsalz und die braunorange Farbe seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.¹⁾

¹⁾ Einen Schmelzpunkt zeigte die Substanz bis 300° nicht; in der Literatur ist angegeben, daß 2,6-Dioxyanthrachinon oberhalb 330° schmilzt.

b) *Pyridinsalz des 1,7-Dioxyanthrachinons,*

Schöne, gelbe, glänzende Nadelchen, die an der Luft allmählich verwittern.

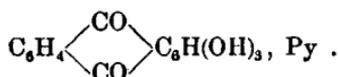
Substanzprobe I war direkt aus der Mutterlauge der Täfelchen, Substanzprobe II durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Pyridin erhalten worden.

I. 0,1368 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0310.

II. 0,1366 g „ „ 100° „ „ „ 0,0330.

	Ber.	Gef.	I	II
Py	24,76		22,67	24,45

Der Trockenrückstand war pyridinfrei; es lag reines 1,7-Dioxyanthrachinon vom Schmelzp. 291° vor; in der Literatur ist als Schmelzp. 291—293° angegeben. Das Natriumsalz des Dioxykörpers war leicht löslich in Wasser; die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war braunrot.

5. *Pyridinsalz des Purpurins,*

Aus der heißen, braunorangen Lösung des Purpurins in reinem Pyridin krystallisieren beim Erkalten glänzende, dunkelrote Nadelchen aus, die beim Verreiben ein braunstichig oranges Pulver geben. Sie werden auf Ton neben P₂O₅ in einer Pyridinatmosphäre getrocknet.

I. 0,4744 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,1196.

II. 0,2834 g „ „ 100° „ „ „ 0,0707.

Die bei 100° getrockneten Proben waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.	I	II
Py	23,58		25,21	24,98

6. *Verhalten von 1-Oxyanthrachinon, Chinizarin und Alizarin-β-methyläther gegen Pyridin.*

1-Oxyanthrachinon krystallisiert aus der braungelben Lösung in Pyridin in schönen, glänzenden, goldgelben

Nadeln, die den Schmelzp. 193—194° zeigen und pyridin-frei sind. — 0,1666 g Substanz verloren bei 100° nur 0,0005 g an Gewicht; der Rückstand war vollständig pyridinfrei.

Aus der orangefarbenen, warmen Lösung des *Chinizarins* in Pyridin krystallisieren beim Erkalten glänzende, orangefarbene Blättchen aus, die an der Luft nicht verwittern und beim Erhitzen auf 100° nur einen geringfügigen Gewichtsverlust zeigen. — 0,2551 g Substanz (neben Pyridin getrocknet) gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0021 g; Pyridingehalt: 0,82 Proz. Der Trockenrückstand war völlig pyridinfrei.

Alizarin-β-methyläther löst sich in heißem Pyridin mit orangestichig gelber Farbe; beim Erkalten der Lösung scheiden sich durchsichtige, glänzende, orangefarbene Nadeln aus. Es liegt unverändertes Ausgangsmaterial vor; beim Erhitzen auf 100° tritt nur ein geringer Gewichtsverlust ein (0,9 Proz.); der Trockenrückstand gibt beim Kochen mit KOH keinen Pyridingeruch.

g) **Pyridinverbindungen des Resacetophenons, Resobenzophenons und Euxanthons.**

1. *Pyridinverbindung des Resacetophenons,*



Entsteht durch Verdunsten einer Lösung von Resacetophenon in Pyridin. Farblose Krystalle.

I.	0,3095 g	zeigten neben P_2O_5	einen Gewichtsverl. von 0,1062.
II.	0,4133 g	„ „ P_2O_5 „ „	„ 0,1402.
III.	0,3059 g	„ „ P_2O_5 „ „	„ 0,1041.

Die Rückstände waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Py	34,20	34,37	33,92	34,02

2. *Pyridinverbindung des Resobenzophenons,*

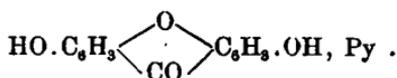


Resobenzophenon krystallisiert aus Pyridin in großen, durchsichtigen, pyridinhaltigen Tafeln vom Schmelzp. 58°.

- I. 0,1149 g zeigten neben P_2O_5 einen Gewichtsverl. von 0,0807.
 II. 0,3672 g „ „ „ P_2O_5 „ „ „ „ 0,1033.
 Die verwitterten Krystalle waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Py	26,96	26,72	28,13

3. Pyridinverbindung des Euxanthons,



Aus einer Lösung von Euxanthon in Pyridin krystallisieren beim Verdunsten gelbe, glänzende Nadeln aus, die an der Luft allmählich verwittern; sie werden in einer Pyridinatmosphäre neben P_2O_5 getrocknet.

- I. 0,0745 g zeigten bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0199.
 II. 0,3124 g „ „ $60-70^\circ$ „ „ „ „ 0,0814.
 III. 0,1178 g „ „ 60° „ „ „ „ 0,0299.
 Die Rückstände waren pyridinfrei.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Py	25,73	26,71	26,06	25,38

Bemerkungen zum Analysengang.

Zur Zinn- und Chlorbestimmung wurden die Verbindungen der Acetophenon-, Benzophenon-, Chalkon- und Xanthonreihe durch Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von Ammonnitrat zersetzt; es schied sich neben der organischen Komponente das Zinn quantitativ als Zinnsäure aus. Der Niederschlag wurde kalt abfiltriert und geglüht; das Filtrat gab, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitrat eine quantitative Fällung von Chlorsilber.

Bei den Zinnverbindungen der Oxyanthrachinone wurde die Analyse im allgemeinen wie folgt durchgeführt: Zur Zinnbestimmung wurden die Körper mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei stark 200° zerstört; es bildete sich so quantitativ Zinnsäure, die sich nach dem Verdünnen des Rohrinhalts mit Wasser

und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad in mehr oder weniger gut filtrierbarer Form abschied. Zur Chlorbestimmung wurden die betreffenden Substanzen zunächst mit Soda im Platintiegel geglüht; dann wurde die Reaktionsmasse mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Filtrat das Chlor wie üblich bestimmt. — Zur Kontrolle der so erhaltenen Analysendaten wurden bei den Zinnverbindungen des Alizarins (Analyse III des chlorhaltigen, II des chlorfreien Lacks), des Chinizarins (Analyse III) und des Purpurins auch Bestimmungen nach dem erst erwähnten Verfahren vorgenommen. Die Übereinstimmung war gut.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.]

Über eine Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans;

von *Hans Meerwein* und *Wilhelm Schürmann*.¹⁾

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 7. April 1913.)

Theoretischer Teil.

Unter den bicyclischen Substanzen beanspruchen diejenigen mit einer sogenannten Brückenbindung wegen

¹⁾ Die ersten hierher gehörigen Versuche habe ich bereits vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Josef Schüller (Dissertation, Bonn 1912) ausgeführt. H. Meerwein.