JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

404. Band.

Zur Konstitution der Chinhydrone;

von *P. Pfeiffer*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 14. Februar 1914.)

Seitdem man weiß, daß sich Chinon und Hydrochinon zu dem tieffarbigen Chinhydron miteinander vereinigen, ist die Frage nach der Konstitution dieser und verwandter Verbindungen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Naturgemäß versuchte man zunächst, das vorliegende Problem auf dem Boden der reinen Valenzlehre zu lösen. So nahmen Jackson und Oenslager¹⁾ an, daß die Chinhydrone zur Klasse der hemiacetalartigen Verbindungen gehören, während Posner²⁾ die Ansicht vertrat, daß diese Körper durch Absättigung der Äthylenlücken der chinoiden Komponente entstehen, also Derivate eines Dioxydiketocyclohexans sind.

Diese Anschauungen befriedigten aber wenig, zumal sie die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten und vor allem ihre tiefe Farbe nicht erklärten. So ist man denn in neuerer Zeit, vor allem dank der Arbeiten von Urban³⁾, Willstätter⁴⁾ u. Piccard⁴⁾, Kurt Meyer⁵⁾ und Schlenk⁶⁾ mehr und

¹⁾ Am. Chem. Journ. 18, 1 (1896).

²⁾ Diese Annalen 336, 85 (1904).

³⁾ Monatsh. 28, 299 (1907).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1458 (1908).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 157 (1910).

⁶⁾ Diese Annalen 368, 27 (1909).

mehr zu der Ansicht gekommen, daß wir es hier mit typischen Molekülverbindungen zu tun haben.¹⁾

Von den für die Chinhydrone bisher vorgeschlagenen Nebenvalenzformeln haben wohl am meisten Anklang die Formeln von Willstätter und Piccard gefunden. Diese Forscher nehmen an, daß in den Chinhydronen die Hydroxylgruppen der benzoiden Komponente koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente gebunden sind, entsprechend folgenden Symbolen für „Phenochinon“ und „Chinhydron“:

Diese Formeln erklären recht gut die leichte Aufspaltbarkeit und die tiefe Farbe der Chinhydrone; daß sie trotzdem zu ändern sind, zeigen die Tatsachen und Betrachtungen der vorliegenden Arbeit. Die neuen Formeln, die ich vorschlagen möchte, bieten vor allem den Vorteil, die engen Beziehungen der Chinhydrone zu den Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminadditionen der Nitrokörper und den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone auf einfache Weise zu erklären, so daß es jetzt möglich ist, drei große Gruppen organischer Molekülverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Die Willstätter-Piccardschen Formeln erlauben zwei spezielle Auflösungen, indem die Verknüpfung der chinoiden und benzoiden Komponente entweder durch den Hydroxylwasserstoff oder den Hydroxylsauerstoff bedingt sein kann. Gelingt es nun, ebenso wie Phenole auch Phenoläther mit Chinonen zu chinhydrontartigen Komplexen zu verbinden, so ist die erstere der beiden Auffassungen als unwahrscheinlich erwiesen; denn wir kennen bisher

¹⁾ Siehe auch Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1843 (1913); Haakh, Journ. prakt. Chem. **82**, 548 (1911); über die Auffassung der Chinhydrone als Oxoniumsalze siehe M. M. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3603 (1910); **46**, 3434 (1913).

keine Tatsachen, die darauf hinweisen, daß die Alkylgruppen ähnlich den Hydroxylwasserstoffatomen Nebenvalenzen absättigen können.

Vorversuche in dieser Richtung sind von Schlenk¹⁾ angestellt worden. Schlenk hat gefunden, daß Hydrochinondimethyläther mit Chinon eine braunrote, mit Chloranil (Tetrachlorchinon) eine violettblaue Schmelze gibt. Die in den Schmelzen sicher vorhandenen Molekülverbindungen ließen sich aber nicht im festen Zustand isolieren. Ebenso wenig gelang es mir selbst, aus der Lösung von Chloranil in Anisol, die schön rotorangefarben ist, ein festes Chinhydrone zu erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, daß eine Stärkung des ungesättigten Charakters des Phenoläthers seine Haftintensität zum chinoiden Komplex erhöhen sollte, wurde nun das p,p'-Dimethoxystilben auf sein Verhalten gegen Chloranil geprüft. Es zeigte sich, daß das Gemisch der beiden Komponenten eine tiefblaue Schmelze gibt, die aber beim Abkühlen zu einer hellgelben Masse erstarrt, indem auch hier die gesuchte Molekülverbindung nur im Schmelzfluß beständig ist. Ein positives Resultat wurde schließlich erhalten, als Chloranil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben miteinander zur Reaktion gebracht wurden; ihre tiefgrüne Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer festen grünen Masse, die ihre Farbe auch nach Stunden nicht verliert. Läßt man nun die heiße, schön grün gefärbte Benzollösung von Chloranil und Diäthoxydinaphthostilben langsam erkalten, so scheiden sich schwarze, kompakte Krystalle aus, die einen prachtvollen blauen Oberflächenglanz besitzen; sie enthalten auf 1 Molekül Chloranil 2 Moleküle Stilbenkörper, entsprechen also der normalen Formel:

In heißem Benzol lösen sie sich mit grüner Farbe,

¹⁾ a. a. O.

in heißem Eisessig fast farblos; aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten die fast farblosen Nadeln des Diäthoxydinaphthostilbens ab, so daß das neue Chinhydron, ebenso wie die längst bekannten, wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

Diesem Chloranilkörper entspricht in Eigenschaften und Darstellung vollständig der Bromanilkörper:

auch er bildet schwarze, stark glänzende Krystalle, die sich in heißem Benzol mit schön grüner Farbe lösen und durch Eisessig wieder vollständig in ihre Komponenten zerlegt werden.

Außer diesen blauschwarzen Chinhydronen geben Diäthoxydinaphthostilben und Chloranil bzw. Bromanil, wie schon die grüne Farbe ihrer Lösungen und Schmelzen zeigt, noch grüne Verbindungen miteinander; sie konnten aber bisher nicht in reinem Zustand isoliert werden. Immerhin gelang es, mit Chloranil ein Gemisch kompakter schwarzer Krystalle und tiefgrüner Nadelchen zu erhalten, dessen Analyse zeigte, daß das grüne Chinhydron einen geringeren Stilbengehalt als das schwarze besitzt; das Molekularverhältnis der Komponenten ist hier wohl 1 : 1.

Nachdem so die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinonen und Phenoläthern definitiv nachgewiesen und es damit unwahrscheinlich geworden ist, daß in den Chinhydronen der Phenole der Hydroxylwasserstoff an der Bindung der Komponenten beteiligt ist, bleibt im Sinne der Willstätter-Piccardschen Formulierung nur noch die Annahme einer Verknüpfung der Komponenten durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppen übrig.

Daß aber auch diese Auffassung nicht richtig sein kann, ergibt sich auf Grund der Tatsache, daß außer Phenolen und Phenoläthern auch aromatische Kohlen-

wasserstoffe mit Chinonen typische chinhydronartige Verbindungen geben.

Wichtige Vorversuche über das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen Chinone sind vor einiger Zeit von Haakh¹⁾ publiziert worden.²⁾ Wie Haakh gefunden hat, geben eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chinonen mehr oder weniger tieffarbige Schmelzen, aus denen sich aber keine einheitlichen Additionsprodukte isolieren ließen. Haakh schreibt daher an einer Stelle:³⁾ „Die Chinhydrone, welche Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet, haben sich bisher auch dann nicht als einheitliche Körper fassen lassen, wenn sie, wie beim Chloranil und Acenaphthen, bei gewöhnlicher Temperatur noch beständig sind. Es scheint sich um (feste) Lösungen zu handeln.“

Meine eigenen Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt: Die Lösungen von Chinon in geschmolzenem Stilben, Fluoren, Naphthalin und Anthracen sind schön orangegelb gefärbt; Phenanthren gibt eine tieforangefarbene Schmelze; kühlt man sie ab, so erstarrt sie zu einer gelben, krystallinischen Masse von der Farbe des freien Chinons.

Besondes schöne Farbenerscheinungen treten mit Chloranil auf. Geschmolzenes Naphthalin löst dieses Chinon mit orangeroter, geschmolzenes Stilben mit tiefröter Farbe; beim Erstarren der Schmelzen verschwinden die Färbungen in beiden Fällen wieder. Mit Anthracen entsteht sogar eine blaue Schmelze, die beim Erkalten eine schwach grünstichige gelbe Masse gibt.

In einer Reihe von Fällen lassen sich derartige Farbenreaktionen auch in Lösungen erhalten. So sei hier erwähnt, daß ein Gemisch von Chloranil und Naph-

---

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4595 (1909).

²⁾ Auf diese Arbeit bin ich, nach Beendigung der eigenen Untersuchung, von Hrn. Prof. Staudinger aufmerksam gemacht worden, sie war mir leider vollständig entgangen.

³⁾ Journ. prakt. Chem. **82**, 548 (1911).

thalin eines schön orangefarbene Chloroformlösung gibt; beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein hellgelbes Krystallgemisch der Komponenten.

Daß es sich in all diesen Fällen nicht um Zersetzungsvorgänge, sondern um die Bildung farbiger Molekülverbindungen handelt, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Farben beim Erkalten der Schmelzen oder beim Verdunsten der Lösungsmittel wieder vollständig verschwinden, unter Zerfall der Verbindungen in ihre Komponenten. Um aber die Kohlenwasserstoffadditionen für eine Theorie der Chinhydrone verwerten zu können, war es unbedingt erforderlich, solche in krystallisierter Form zu isolieren. Das ist schließlich auf recht einfachem Wege gelungen.

Beim Vergleich der Lösungen von Chloranil in Benzol, Toluol, p-Xylol und Mesitylen (0,01 g Chloranil auf 2 ccm Kohlenwasserstoff) zeigte es sich, daß die Farbe der Benzol- und Toluollösung gelb, die der Xylollösung orangegelb, die der Mesitylenlösung sogar schön orangefarben ist. Als nun Chloranil unter schwachem Erwärmen in Durol, dem nächst höheren Homologen der Reihe, gelöst wurde, entstand eine tieforangerote Schmelze, die sich beim Erkalten nicht entfärbte, vielmehr zu einer orangeroten Masse erstarrte.

In prächtig krystallisierter Form, in durchsichtigen, leuchtend roten Blättchen bzw. Täfelchen wurde das Durol-Chinhydron beim Erkalten der heißen Eisessiglösung der Komponenten erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

so daß ein vollständiges Analogon des ja ebenfalls rot gefärbten Phenochinons $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ vorliegt.

Überraschend war die Tatsache, daß sich das neue Chinhydron als recht stabil gegen Lösungsmittel erwies; während sich das Phenol-Chinhydron in heißem Eisessig nur orangestichig gelb löst, gibt das Durol-Chinhydron bei gleicher Konzentration eine tieforangerote Lösung,

ein Zeichen, daß Durol und Chloranil auch in Lösung weitgehend miteinander verbunden sind. An freier Luft verwittert die neue Verbindung allmählich unter Durolabgabe zu gelbem Chloranil.

Dieser Chloranilverbindung des Durols schließt sich eine schön krystallisierte Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Bromanil an. Sie bildet rote Nadeln mit gelbem Oberflächenglanz, die auf 1 Mol. Bromanil nur 1 Mol. Durol enthalten, entsprechend der Zusammensetzung des gewöhnlichen Chinhydrons:

In ihren chemischen Eigenschaften sind die beiden Durolkörper zum Verwechseln ähnlich.

Hiermit ist die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen definitiv bewiesen. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß diese Kohlenwasserstoffverbindungen, ebenso wie die weiter oben beschriebenen Phenolätherverbindungen, den alten Chinhydronen der Phenol- und Aminreihe in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig entsprechen, so kommt man zu dem Schluß, daß alle diese Körper einem und demselben Konstitutionstypus angehören, so daß also bei den Chinhydronen im engeren Sinne weder Hydroxyl- noch Aminogruppe für die Bindung der Komponenten in Betracht kommen kann.

Die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone sind demnach die Grundkörper, die Chromogene, von denen sich die Phenol- und Aminchinhydrone durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl- bzw. Aminogruppen ableiten. Durch ihre auxochrome Natur bedingen diese Gruppen eine Vertiefung der Farbe¹⁾, außerdem beeinflussen sie mehr oder weniger stark die Bindefestigkeit zwischen benzoider und chinoider Komponente.²⁾

¹⁾ Beispiel für die auxochrome Wirkung der Methoxylgruppe: Die Schmelze von Chloranil + Stilben ist rot, die von Chloranil + p.p'-Dimethoxystilben aber blau gefärbt.

²⁾ Beide Erscheinungen hängen zusammen.

Im speziellen läßt sich über die Art und Weise, wie die Komponenten in den Chinhydronen miteinander verknüpft sind, folgendes aussagen:

Im chinoiden Bestandteil sind jedenfalls die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen anzusehen; denn die Untersuchungen der letzten Jahre über die Halochromieerscheinungen haben gezeigt, daß die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen typisch ungesättigten Charakter besitzen (Addition von Metallsalzen und Säuren).¹⁾

Die Nebenvalezen der benzoiden Reste könnten von aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen oder aber von ungesättigten Kohlenstoffatomen ausgehen. Daß die erstere Auffassung unrichtig ist, geht daraus hervor, daß Hexamethylbenzol, in welchem überhaupt kein aromatisch gebundenes Wasserstoffatom vorhanden ist, mit Chloranil ein rotbraunes, gut krystallisiertes Chinhydron der Formel $C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ gibt. Es kommt also nur noch die zweite Annahme in Betracht, welche durch die Tatsache gestützt wird, daß sich Chloranil in 2,3-Dimethylbutadien-(1,3),

einem typisch ungesättigten Kohlenwasserstoff der Fettreihe, mit oranger Farbe löst, indem auch hier eine chinhydronartige Verbindung entsteht.²⁾

Wir erhalten so das Resultat, daß in den Chinhydronen die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man nun, daß bei fast sämtlichen Chinhydronen, inklusive denen der Phenoläther und Kohlenwasserstoffe, auf 1 Mol. Chinon 1 oder 2 Mol. der benzoiden Komponente kommen,

¹⁾ P. Pfeiffer, diese Annalen **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911). Kurt Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1149 (1909); **43**, 157 (1910).

²⁾ Die Lösungsfarbe von gewöhnlichem Chinon in Dimethylbutadien ist orangestichig gelb.

so wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Carbonylsauerstoffatome je ein benzoides Molekül zu binden vermögen.

Im Sinne der Koordinationslehre ist diese Auffassung dahin zu interpretieren, daß Carbonylsauerstoff und benzoides Molekül je eine Nebenvalenz zur Absättigung bringen. Daß sich der Carbonylsauerstoff bei der Chinhydronebildung koordinativ einwertig verhält, ist in Übereinstimmung mit den bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der carbonylhaltigen Körper beobachteten Tatsachen; so besitzen die Zinntetrachloridverbindungen der Ketone ganz allgemein die folgende Formel: $(R_2C=O \dots)_2 SnCl_4$. Eigenartig ist die koordinative Einwertigkeit der benzoiden Moleküle; diese enthalten so zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffatome (die Benzolkohlenwasserstoffe schon 6!), daß man a priori glauben sollte, es müßte bei der Bildung von Molekülverbindungen dieser Körper zur Absättigung zahlreicher Nebenvalenzen kommen. Über die Ursache der koordinativen Einwertigkeit mehrfach ungesättigter organischer Moleküle läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen; erwähnt sei aber, daß man auf ganz analoge Erscheinungen auch bei anderen, gut untersuchten Klassen von Molekülverbindungen stößt, so daß die Chinhydrone nicht etwa eine exzeptionelle Stellung einnehmen. So entsprechen die Verbindungen der Äthylenkohlenwasserstoffe:

in Zusammensetzung und Konstitution vollständig den bekannten Übergangsgliedern zwischen Metalliaken und Doppelsalzen:

woraus hervorgeht, daß die Äthylenkohlenwasserstoffe koordinativ äquivalent dem Ammoniak sind, also trotz

des Vorhandenseins zweier ungesättigter Kohlenstoffatome nur eine Nebervalenz betätigen.¹⁾

Nach alledem lassen sich die Chinhydrone in ihrer überwiegenden Mehrzahl auf die folgenden beiden Schemata beziehen:

Ausgehend von diesen Formeln kommen wir nun dadurch zu einer großen Zahl bekannter Chinhydrone, daß wir uns die Benzolmoleküle durch Methylgruppen, Hydroxylgruppen oder Aminogruppen substituiert, bzw. durch kompliziertere benzoide Moleküle, z. B. solche der Naphthalinreihe, ersetzt denken. Eine weitere große Schar von Chinhydrone erhalten wir dadurch, daß wir in all diesen Verbindungen Variationen innerhalb der chinoiden Komponente vornehmen, etwa Wasserstoffatome durch Halogenatome substituieren, statt der ketoiden Sauerstoffatome Imin- bzw. Imoniumsalzreste²⁾ einführen, oder gar zu chinoiden Systemen der Naphthalinreihe, Diphenylreihe, Anthracenreihe usw. übergehen.

Berücksichtigen wir nun noch, daß diesen „offenen Chinhydrone“ noch „ringgeschlossene Chinhydrone“, d. h. Verbindungen, bei denen die Chinhydronebildung intramolekular erfolgt, an die Seite zu stellen sind — hierher gehören sicherlich zahlreiche chinoide Farbstoffe —, so bekommen wir ein Bild von der großen Mannigfaltigkeit, die in dieser Körperklasse herrscht; die systematische Gruppierung der einzelnen Verbindungen

¹⁾ Ausgeschlossen ist natürlich nicht, daß Fälle aufgefunden werden, in denen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mehrere Nebervalenzen zuzuschreiben sind.

²⁾ In bezug auf die merichinoiden Systeme schließe ich mich der Meinung Schlenks an, daß sie von den gewöhnlichen Chinhydrone systematisch nicht getrennt werden können.

bietet aber auf Grund der oben entwickelten Theorie keine besonderen Schwierigkeiten.

Es möge nun die neue Konstitutionsauffassung der Chinhydrone an einigen typischen Beispielen erläutert werden.

Es darf wohl als ein wesentlicher Vorteil der neuen Chinhydrone Theorie angesehen werden, daß sie uns erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydrone zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen.¹⁾

¹⁾ Über diese Beziehungen siehe vor allem Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4328 (1909); Kurt Meyer, a. a. O.; Schlenk, a. a. O.

Für die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone habe ich vor kurzem auf Grund der systematischen Untersuchung der Zinntetrachloridverbindungen die Auffassung begründet, daß in ihnen die Metallsalz- bzw. Säuremoleküle koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden sind.¹⁾ Berücksichtigen wir nun, daß die Chinone nur eine spezielle Klasse der Ketone darstellen, so kommen wir zu dem Schluß, daß sich die Chinhydronen von den halochromen Systemen einfach durch Ersatz der Metallsalz- und Säuremoleküle durch Kohlenwasserstoffmoleküle und deren Oxy- und Aminoderivate ableiten, entsprechend folgenden Symbolen:

Wie weiter oben erwähnt wurde, kommt den Hydroxyl- und Aminogruppen in den Chinhydronen eine typische auxochrome Wirkung zu. Ganz entsprechend finden wir, daß die Farbe meist ganz erheblich vertieft wird, wenn wir in die halochromen Verbindungen gesättigter und ungesättigter Ketone Hydroxyl-, Methoxy- oder Aminogruppen einführen:

Über Verbindungen dieser Art soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden; vor allem soll gezeigt werden, daß auch hier weder Hydroxyl- noch

¹⁾ a. a. O.

Aminogruppe an der Bindung der Komponenten beteiligt sind.

Um von den Chinhydronen zu den Molekülverbindungen der Nitrokörper zu gelangen, brauchen wir uns nur die chinoide Komponente durch Nitrokörper der verschiedensten Art ersetzt zu denken.

Führen wir diesen Substitutionsprozeß bei den Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone durch, so kommen wir zu den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper, deren von Werner abgeleitetes Konstitutionssymbol:

vollständig dem Symbol der Kohlenwasserstoffchinhydrone:

entspricht.¹⁾

Nun kennen wir außer den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper noch zahlreiche, meist tiefgefärbte Verbindungen der letzteren mit Phenolen und Aminen. Diese so charakteristischen Körper müssen, wie demnächst gezeigt werden soll, als Oxy- und Aminoderivate der entsprechenden Kohlenwasserstoffadditionen aufgefaßt werden, so daß in ihnen die eigentlichen Analoga der Chinhydrone im engeren Sinne vorliegen²⁾:

In diesem Zusammenhang ist es sicherlich von Interesse, daß die Isatogenkörper des Typus:

in denen eine ketoide und eine nitroide Gruppe zu einem chinoiden System vereinigt sind, die Fähigkeit besitzen,

¹⁾ a. a. O.

²⁾ In betreff der koordinativen Wertigkeit der Komponenten in den Molekülverbindungen der Nitrokörper verweise ich auf die bei den Chinhydronen angestellten Betrachtungen.

typische Chinhydronen zu geben. So konnte ich folgende Verbindung isolieren:

Es gelingt mithin drei der wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Im Mittelpunkt des Systems stehen die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone bzw. Ketone. Ersetzen wir in ihnen die Kohlenwasserstoffkomponente durch Metallsalz- bzw. Säuremoleküle, so kommen wir zu den „Halochromieverbindungen“, führen wir andererseits an Stelle der chinoiden Komponente Moleküle von Nitrokörpern ein, so erhalten wir die Verbindungen der letzteren mit Kohlenwasserstoffen. Wir haben so drei große Klassen zusammengehöriger Chromogene, von denen sich durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Hydroxyl- und Aminogruppen zahllose weitere Verbindungen ableiten, mit denen ihrerseits eine Reihe von Farbstoffen und Farblacken als intramolekulare Nebenvalenzverbindungen in nahem Zusammenhang stehen.¹⁾

Den Anschluß all dieser organischen Molekülverbindungen an die entsprechenden anorganischen Körperklassen vermitteln die Metallsalzverbindungen der Ketone. Mit diesen stehen, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, zwei der bekanntesten Gruppen anorganischer Ver-

¹⁾ Es ist wohl sicher, daß sich diesen Molekülverbindungen bei näherer Untersuchung noch eine Reihe weiterer Körperklassen, wie die Verbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Metallsalzen usw. anschließen werden. Über die Farblacke siehe z. B. P. Pfeiffer, diese Annalen 398, 137 (1913).

bindungen, die Metalllake und die Doppelsalze in engster Beziehung¹⁾:

Zum Schluß soll noch kurz die Frage nach der Ursache der häufig so tiefen Farbe organischer Molekülverbindungen erörtert werden.

Bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone ist, wie ich vor kurzem zeigen konnte²⁾, die Farbe auf den ungesättigten Zustand des Carbonylkohlenstoffs zurückzuführen. Dadurch, daß die Carbonyllücke durch das Metallsalz bzw. die Säure nur einseitig am Carbonylsauerstoff abgesättigt wird, muß der Carbonylkohlenstoff mehr oder weniger ungesättigt werden, also chromophoren Charakter erhalten:

Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Chinhydrone und die Molekülverbindungen der Nitrokörper übertragen, indem auch hier die Lückensysteme $\left(\text{C}=\text{O} \text{ und } \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \ll \text{O} \end{smallmatrix} \right)$ durch die Addenden nur einseitig abgesättigt sind.

Den speziellen Einfluß, den die auxochromen Hydroxyl- und Aminogruppen auf die Farbe der Molekülverbindungen ausüben, erklärt man am einfachsten durch die Annahme, daß diese Gruppen den ungesättigten Zustand der aromatischen Reste erhöhen³⁾ und so indirekt modifizierend auf die Natur und Stärke der Nebenvalenzbindungen einwirken.

¹⁾ P. Pfeiffer, diese Annalen **376**, 290, 310 (1910); Zeitschr. anorg. Chem. **71**, 97 (1911).

²⁾ Diese Annalen **383**, 92 (1911).

³⁾ Siehe hierzu Staudinger und Kon, diese Annalen **384**, 38 (1911).

Zur Stütze dieser Theorie der Halochromiefarben und verwandter Farbenercheinungen möchte ich auf die von Schlenk¹⁾ so eingehend untersuchten Metallverbindungen der Ketone, die Metallketylen, hinweisen.²⁾ Die einfachsten Metallketylen besitzen nach Schlenk die Formel R_2C-OK ; sie enthalten also ein dreiwertiges

Kohlenstoffatom, dessen chromophore Natur die tiefe Farbe der Verbindungen bedingt.

Vergleicht man nun diese Formel der Metallketylen mit der weiter oben für die Metallsalzverbindungen der Ketone angegebenen Formulierung, so erkennt man ohne weiteres die nahe konstitutionelle Verwandtschaft beider Körperklassen; bei beiden Verbindungsreihen ist das Metallatom an den Carbonylsauerstoff gebunden und bei beiden lassen sich die Farbenercheinungen auf den ungesättigten Carbonylkohlenstoff zurückführen.

Daß das Metallatom in den Metallsalzverbindungen durch eine Nebenvalenz, in den Metallketylen aber durch eine Hauptvalenz an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, spricht nicht gegen die Analogie der beiden Verbindungsreihen, da ja zwischen den beiden Valenzarten kein prinzipieller Unterschied besteht. Als Übergangsglieder zwischen den Metallketylen der Formel: $R_2C-O-Me$ und den Metallsalzverbindungen $R_2C=O \dots MeX_n$ betrachte ich

diejenigen von Schlenk beschriebenen Metallketylen, welche auf 1 At. Kalium 2 Mol. Keton enthalten. Schlenk erteilt ihnen die additive Formel:

da aber kein Grund einzusehen ist, warum die beiden

¹⁾ Schlenk und Thal, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2340 (1913). Schlenk und Weickel, ebenda 44, 1183 (1911).

²⁾ Auf die Beziehungen zwischen Metallketylen und Metallsalzverbindungen der Ketone habe ich schon früher, diese Annalen 383, 93 (1911), aufmerksam gemacht.

Ketonmoleküle verschiedenartig gebunden sein sollten, so erscheint mir die folgende Schreibweise¹⁾;

nach der das Kaliumatom seine Affinität gleichmäßig auf die beiden Carbonylsauerstoffatome verteilt, mehr Berechtigung zu haben; sie läßt die Beziehungen zwischen Metallketylen und Halochromieverbindungen recht einfach hervortreten. Die folgenden Beispiele mögen dies zeigen:

Experimenteller Teil.

1. Verbindung von Chloranil und Durol,

Man löst 0,3 g Chloranil und 0,7 g Durol in heißem Eisessig und läßt die dunkel-orangerote Flüssigkeit langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne, durchsichtige, leuchtend rote Täfelchen aus, die schnell abgesaugt und auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Körper verwittert bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich zu einem gelben Pulver von Chloranil;

¹⁾ Ich habe der Übersichtlichkeit halber in dieser Formel die übliche Schreibweise der CO-Lücke nicht verändert; wir haben eben kein Mittel um Zwischenstufen zwischen >C=O und >C-O-

in den Formeln zum Ausdruck zu bringen. Ob man die vom Kaliumatom ausgehenden beiden Valenzen Nebenvalenzen oder Teile einer Hauptvalenz nennt, ist nur ein Streit um Worte; das Wesentliche ist eben, daß das Kaliumatom an zwei Sauerstoffatome gebunden ist.

bei etwa 80° entweicht das Durol in wenigen Minuten. Überschichtet man die roten Krystalle mit etwas Äther oder Eisessig, so zersetzen sie sich sofort unter Abscheidung von Chloranil; gleichzeitig entsteht eine orangestichig gelbe bzw. orangefarbene Lösung.

Im Vergleich zur leuchtend roten Verbindung Chloranil + Durol ist Phenochinon (Chinon + Phenol) braunstichig rot gefärbt. Besonders scharfe Unterschiede zeigen die beiden roten Chinhydrone in Eisessiglösung. Während eine heiße Lösung von 0,1 g Chinon und 0,2 g Phenol in 2 ccm Eisessig nur orangestichig gelb gefärbt ist, besitzt eine etwa gleich konz. heiße Eisessiglösung von Chloranil und Durol eine tief orangerote Farbe. Die Verbindung Chloranil + Durol ist also in Eisessiglösung weniger weitgehend dissoziiert als die Verbindung Chinon + Phenol.

0,0820 g gaben 0,0913 AgCl.

Ber. 27,63;   Gef. 27,55 Proz. Cl.

0,1206 g verloren bei 80—90° in einer halben Stunde 0,0632, dann in einer weiteren Viertelstunde noch 0,0002 g an Gewicht.

Ber. 52,14;   Gef. 52,57 Proz. Durol.

2. *Verbindung von Bromanil und Durol,*

Man läßt die tiefrote Lösung von 0,35 g Bromanil und 2 g Durol in heißem Eisessig langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne rote Nadeln aus, die scharf abgesaugt werden, bevor noch die Flüssigkeit ganz erkaltet ist; man trocknet die Krystalle auf Ton neben Natronkalk. Die Ausbeute beträgt 0,2 g. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Stehen eine reichliche Krystallisation von farblosen Durolblättchen, denen noch einige rote Nadeln beigemengt sind.

Der Körper verwittert an der Luft allmählich zu einem gelben Pulver von Bromanil; bei 80—90° ist die Zersetzung in wenigen Minuten vollendet. Überschichtet

man die Krystalle mit etwas Eisessig, Äther oder Benzol, so verwandeln sie sich in gelbes Bromanil; gleichzeitig färben sich Eisessig und Äther gelb; Benzol nimmt eine orange Farbe an.

0,1787 g verloren bei 80—90° bis zur Gewichtskonstanz
0,0429 Durol.

Ber. 24,01; Gef. 24,01 Proz. Durol.

3. Verbindung von Chloranil mit Diäthoxydinaphthostilben.

Die beste Darstellungsweise dieses Körpers ist folgende: Man löst Chloranil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben¹⁾ (Schmelzp. 185°) im molekularen Verhältnis 1:1 in heißem Benzol und läßt dann die tiefgrüne Flüssigkeit langsam im lose bedeckten Erlenmeyerkölbchen erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden nach einigen Stunden gut abgesaugt und auf Ton getrocknet. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisieren neben etwas Additionsprodukt die gelben Blättchen des Chloranils aus.

Der Körper bildet schöne, kompakte, schwarze Krystalle mit prachtvollem, blauem Oberflächenglanz, die beim Verreiben ein schwarzblaues Pulver geben. Überschichtet man die Krystalle mit Benzol, so entsteht eine schön blau fluorescierende Lösung; erwärmt man sie mit Benzol, so bildet sich eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim langsamen Erkalten wieder die kompakten schwarzen Krystalle absetzen. Beim Kochen mit Eisessig erhält man eine schwach grünliche Lösung, aus der beim Erkalten fast farblose, flache Nadeln von Diäthoxydinaphthostilben auskrystallisieren; nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung kompakter, schwarzer Krystalle, die sich auf Kosten der farblosen vermehren, ohne daß aber letztere vollständig verschwinden.

¹⁾ Darstellung nach Elbs, Journ. prakt. Chem. [II] 47, 68 (1893).

I. 0,0719 g gaben 0,0422 AgCl.

II. 0,1388 g „ 0,0794 AgCl.

Ber. 14,46; Gef. I. 14,52, II. 14,16 Proz. Cl.

I. und II. Proben verschiedener Darstellung.

Aus einer konz. Lösung von Chloranil und Diäthoxydinaphthostilben in Benzol erhält man beim Abkühlen gelegentlich ein Gemenge der obigen schwarzen Krystalle mit tiefgrünen Nadeln. Die Chlorbestimmung eines solchen Gemisches gab folgendes Resultat:

0,1496 g gaben 0,1164 AgCl; gef. 19,25 Proz. Cl.

Da nun die schwarzen Krystalle die Formel:

haben, demnach einen Chlorgehalt von 14,46 Proz. besitzen, so müssen die grünen Nadeln chloranilreicher sein; vielleicht ist das Molekularverhältnis der Komponenten bei ihnen 1:1.

4. *Verbindung von Bromanil mit Diäthoxydinaphthostilben,*

Man läßt die heiße, tiefgrüne Benzollösung gleicher Mengen von Bromanil und Diäthoxydinaphthostilben langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne kompakte, schwarze Krystalle mit blauem Oberflächenglanz ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Beim Verreiben geben die Krystalle ein blauschwarzes Pulver; in Benzol lösen sie sich mit grüner Farbe; beim Erkalten der Benzollösung krystallisiert das Additionsprodukt wieder aus. Die heiße Eisessiglösung ist schwach grünlich gefärbt; läßt man sie erkalten, so scheiden sich primär die fast farblosen, flachen Nadeln des Stilbenkörpers ab, die dann in einigen Stunden auf Kosten der Krystalle des Chinhydrons zum größten Teil wieder verschwinden.

0,1158 g gaben 0,0762 AgBr.

Gef. 28,00; Ber. 27,59 Proz. Br.

Für die Ausführung der Analysen spreche ich Hrn. Fr. Wittka meinen besten Dank aus.