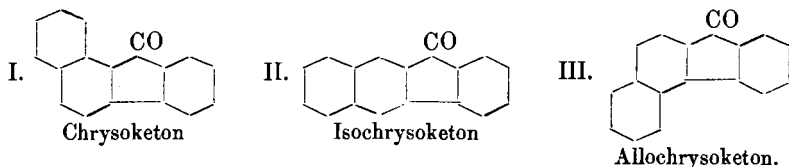


476. Hans Stobbe: Eine bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure und ihre gelben Derivate. Ein Beitrag zur Farbtheorie.

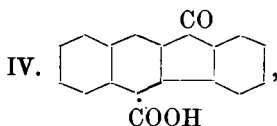
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Von dem Ringsystem des Fluorenons leiten sich durch Angliederung eines Benzolkernes drei Formeln von Naphthofluorenonen ab; die erste und dritte durch angular, die zweite durch lineare Anellierung des neuen Atomkomplexes.

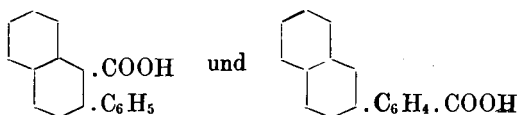


Das Keton der ersten Formel, das Naphthofluorenon oder Chrysoketon, sowie einige seiner Abkömmlinge sind zuerst von Bamberger und dann eingehender von Graebe untersucht worden. Das Keton II, das Isochrysoketon¹⁾, ist nicht bekannt; wohl aber eins seiner Derivate, die orangegelbe Chrysoketoncarbonsäure,



die neuerdings von C. Graebe und R. Gnehm jun.²⁾ beschrieben worden ist. Verbindungen vom Typus III, deren Stammsubstanz ich als Allochrysoketon bezeichnet habe, fehlten bisher ganz.

Wie ein Blick auf die Formeln lehrt, liegt den Verbindungen I und II nach Eliminierung des Carbonyls das 2-Phenyl-naphthalin, den Körpern vom Schema III das 1-Phenyl-naphthalin zugrunde. Und in der Tat ist denn auch das bekannte Chrysoketon (I) durch Hydrolyse zu 2-Phenyl-

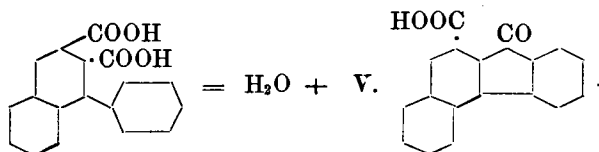


naphthalincarbonsäuren abgebaut und umgekehrt aus diesen beiden Spaltungsprodukten wieder aufgebaut worden.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2746 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **335**, 119 [1904].

Ganz ähnliche Beziehungen habe ich nun für das Allochrysoketon und das 1-Phenyl-naphthalin gefunden. Die in der voraufgehenden Abhandlung beschriebene 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure wird durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure nach folgender Gleichung in eine Chrysoketoncarbonsäure (V) der Allo-Reihe verwandelt.



Diese Umwandlung ist mit einer enormen Farbänderung verbunden. Die Phenyl-naphthalindicarbonsäure ist farblos. Die Allochrysoketoncarbonsäure bildet bordeauxrote Krystalle; ihre Farbe ist bedingt durch die dichte Gruppierung der vier Kohlenstoffringe, ganz besonders aber durch das Vorhandensein des stark chromophoreu Carbonyls in dem als »Halbchinon« fungierenden mittelständigen Fünfringe. Der Carboxylgruppe wird ein geringerer Einfluß zuzuschreiben sein. Die Ketoncarbonsäure ist in den meisten Flüssigkeiten, z. B. in Wasser, sehr schwer löslich; mit Cumol und Eisessig bildet sie Lösungen, die selbst in einer Verdünnung von 1:500 noch dunkelrot sind. Ihr Phenylhydrazon ist hellgelb. Wir haben die Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen in $1/128$ -normaler Eisessiglösung untersucht und gefunden, daß beide ziemlich scharf begrenzte, kontinuierliche Banden, vom Ultraviolett ausgehend, liefern. Die Bande der Säure reicht bis weit über die E-Linie hinaus, die Hälfte des Grüns verhüllend; diejenige des Phenylhydrazons ist kürzer und läßt außer dem ganzen Grün noch das Hellblau erscheinen. Die Körper- und die Lösungsfarbe der Säure ist also wesentlich tiefer als die ihres Phenylhydrazons, ein Beweis dafür, daß mit der Umwandlung der Ketodoppelbindung $>C:O$ in die Imindoppelbindung ($>C:NH$ oder $>C:NAlk$) Farbaufhellung (Hypsochromie) verbunden ist. Das in einem umgesättigten Kohlenstoffringe befindliche Carbonyl ist also ein stärkerer Chromophor als die Imingruppe, eine Tatsache, die gewiß schon häufig konstatiert worden ist, die aber erst von Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ in präziser Form bei dem Vergleich des gelben Benzochinons mit den farblosen, nicht arylierten Chinoniminen besprochen worden ist²⁾. Ob hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2244 [1905].

²⁾ Ganz neuerdings haben Julius Schmidt und Julius Söll über einen weiteren Fall von Hypsochromie bei der Umwandlung des Phenanthrenchinons in sein Dioxim, die Dioxim-Salze, -Äther und -Ester berichtet. (Diese Berichte **40**, 2454 [1907].)

besteht, die für alle cyclischen und acyclischen Ketone zutrifft, habe ich zurzeit noch nicht geprüft. Ich beabsichtige aber, diese Verhältnisse an einer großen Reihe von Mono- und Polyketonen, an ihren Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen auf spektroskopischem Wege zu studieren.

Der feste Äthylester der Chrysoketoncarbonsäure ist hellgelb. Seine $1/128$ -normale Eisessiglösung absorbiert nur das Violett und einen Teil des Blau. Seine Lösungsfarbe ist also ebenso wie seine Körperfarbe sehr viel heller als die der freien Säure. Die gleich große Farbdifferenz zeigen die $1/356$ -normalen Cumollösungen. Die Säurelösung ist rot, die Esterlösung gelb.

Die festen Alkalisalze der Chrysoketoncarbonsäure, die kein Krystallwasser enthalten, sind orange, also auch wesentlich heller als die feste Säure selbst. Ihre wäßrigen $1/128$ -Normallösungen, die man zur Vermeidung der hydrolytischen Spaltung des Salzes stark alkalisch macht, sind gelb; sie absorbieren nur das Violett und das Blau. Man darf annehmen, daß in ihnen die Salze fast vollkommen dissoziiert sind, daß also die gelbe Farbe zur Hauptsache dem Anion eigen ist. Das Anion ist also in wäßriger Lösung von weit hellerer Nuance als das Molekel der undissoziierten Säure in Eisessiglösung. Aber nicht nur für diese zwei verschiedenen, sondern auch für ein und dasselbe Lösungsmittel besteht diese Farbdifferenz. Sehr verdünnte, orangerote, wäßrig-methyl-alkoholische oder wäßrige Acetonlösungen der Säure zeigen auf Zusatz von Alkalilauge einen sehr deutlichen Farbumschlag nach grüngelb. Auch die starken, organischen Basen, z. B. Piperidin, wirken in gleicher Weise farbaufhellend.

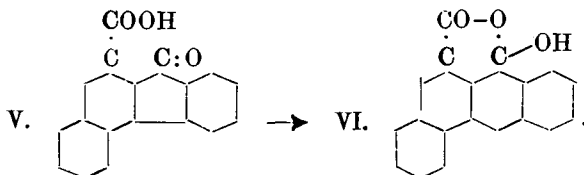
Aus allen bisherigen Beobachtungen geht also deutlich hervor, daß die Chrysoketoncarbonsäure sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande tieferfarbig ist als ihr Ester und ihre Alkalisalze. Es liegt also ein Fall vor, bei dem — vom rein strukturechemischen Standpunkte aus — die Substitution des Wasserstoffatoms einer Säure durch ein Alkyl oder durch ein farbloses Metallatom in gleicher Weise hypsochrom wirkt, oder bei dem — im Sinne der Ionentheorie — die elektrolytisch undissoziierte Säure sowohl beim Übergange in den gleichfalls undissoziierten Ester, als auch beim Übergang in ihr Anion eine Farbaufhellung erfährt.

Nach einer jüngst von Hantzsch¹⁾ aufgestellten Farbtheorie soll nun jeder Farbunterschied zwischen einer Säure und dem zugehörigen Alkylderivat die Ursache einer konstitutiven Veränderung andeuten, und ferner soll auch jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung

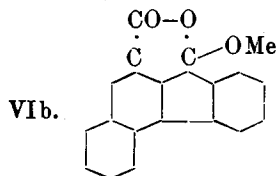
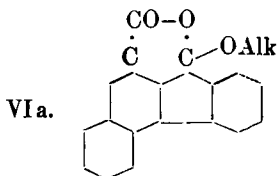
¹⁾ Diese Berichte **39**, 3080 [1906].

von Salzen (mit farblosen Metallatomen) auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sein. Hiernach müßte also die bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure anders konstituiert sein als der Ester oder das Salz (das Anion).

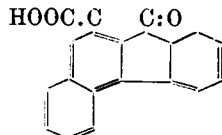
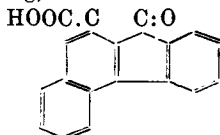
Eine solche Konstitutionsänderung und ein dadurch bedingter Bindungswechsel¹⁾ kann in dem vorliegenden Falle doch nur zwischen den beiden Trägern der Farbigkeit, dem Carbonyl und dem Carboxyl, gedacht werden. Die einfachste Annahme wäre die einer Umlagerung der γ -Ketonsäure in ein γ -Oxylacton²⁾.



Stellen wir einmal diese beiden Ausdrücke zur Diskussion, so müssen wir nach unsern bisherigen Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution von Ketonen und Lactonen die erste halbchinoide Formel (V) mit dem starken Chromophor C:O der tieferfarbigen Ketonsäure, beilegen, während die zweite Formel (VI) mit der hypsochrom wirkenden, heterocyklischen Gruppierung³⁾ der sauerstoffhaltigen Radikale dem hellfarbigen Ester und den Salzen reserviert bliebe. Wir würden also für diese beiden letzteren Verbindungen die Formeln VIa und VIb haben, in denen das Wasserstoffatom des alkoholischen (oder phenolischen) Hydroxyls durch Alkyl oder ein Metallatom ersetzt wäre.



¹⁾ Anmerkung. Einen Bindungswechsel ohne intramolekulare Atomverschiebung, wie ihn die beiden Formeln



andeuten, glaube ich auch in diesem speziellen Falle noch nicht als Ursache der Isomerie und der Farbverschiedenheit zweier Stoffe annehmen zu können.

²⁾ Man vergleiche die beiden Formeln der als tautomer geltenden Lävulinensäure und anderer γ -Ketonsäuren.

³⁾ Stobbe, Ann. d. Chem. **349**, 357 [1906].

Wenn auch die Formel VIa für den Ester sehr wohl denkbar wäre, so ist eine Lactonformel VIb für die in stark alkalischer Lösung beständigen Salze von vornherein auszuschließen und somit diese Interpretation der Farbänderung zwischen Säure und Salz zu verwerfen.

Man stößt also in diesem speziellen Falle auf Widersprüche zwischen den experimentell gefundenen Tatsachen und den zurzeit herrschenden Farbtheorien (Chromophor- und Umlagerungstheorie.) Diese Widersprüche zu beseitigen und zu erforschen, ob hier überhaupt Isomerisierungsvorgänge stattfinden, welcher Art sie sein können, ob etwa zwei gesonderte Reihen verschiedenfarbiger Säuren, Ester und Salze existieren — alles dieses festzustellen, soll die Aufgabe weiterer Versuche sein. Das vorliegende Beispiel eignet sich besonders gut für solch ein Studium wegen der großen Farbdifferenzen zwischen Säure, Ester und Salz. Aber auch andere farbige Carbonsäuren sind bekannt, die ebenfalls hellerfarbige Ester und Salze bilden und die daher selbstverständlich auch in dieser Richtung von mir untersucht werden sollen.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von Willy Keding und Ferdinand Gollücke).

Darstellung der Allo-Chrysoke-toncarbonsäure (Formel V).

10 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden im Verlaufe eines Tages unter fortwährendem Rühren in 500 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung färbt sich zuerst gelbgrün, dann dunkelgrün, nach 5 Minuten hellviolett, nach einer Viertelstunde dunkelviolett und schließlich immer tiefer bis fast schwarz. Man läßt sie zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis. Hierbei scheidet sich eine flockige, ziegelrote Masse ab, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zur Entfernung unverändert gebliebenen Anhydrids in Soda gelöst wird. Die aus der filtrierten gelben Flüssigkeit ausgefällte Säure wird sorgfältig getrocknet und aus sehr viel Benzol oder Cumol umkrystallisiert. Bordeauxrote Nadeln, die bei 285—286° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1514 g Sbst.: 0.4360g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.5223 g CO₂, 0.0609 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.83, H 3.65.

Gef. » 78.54, 79.05, » 3.88, 3.78.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform (Mol. Erl. für 100 g = 50.)

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew.	
g	g	°	Gef.	Ber.
28.4	0.2605	0.178	252	272
—	0.4413	0.303	256	—

Die Säure löst sich schwer in fast allen Lösungsmitteln. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig. Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wirkt bei Zimmertemperatur nicht ein; erst bei höherer Temperatur entsteht eine gelbe, mit viel Harz vermengte Säure. Chromsäureanhydrid in Eisessig oxydiert zu einer weißen Säure, die weder Benzoesäure noch *o*-Benzoylbenzoesäure ist. Die Chrysoketoncarbonsäure addiert kein Brom, wird aber durch Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur zu einer weißen Säure reduziert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die rote Säure mit violetter Farbe und wird hieraus durch Wasser unverändert ausgefällt. Durch Schwefelsäure (7% oder 33% Anhydrid enthaltend) wird sie sulfuriert.

Ihre Monobasizität und ihre Ketonnatur wird durch folgende Angaben bestätigt.

Das Natriumsalz, $C_{18}H_9O_3Na$, entsteht beim Kochen der Säure mit Sodalösung und fällt beim Erkalten in orangeroten krystallwasserfreien Nadelchen von hohem Glanze aus. Es wird aus verdünnter Alkalilauge umkrystallisiert.

0.2488 g Sbst.: 0.0610 g Na_2SO_4 .

$C_{18}H_9O_3Na$. Ber. Na 7.77. Gef. Na 7.94.

Das Kaliumsalz wird auf analoge Weise erhalten. Es krystallisiert aus verdünnter Kalilauge oder aus Pottaschelösung in oft 1—2 cm langen, ebenfalls krystallwasserfreien Nadeln von oranger Farbe.

Der Äthylester, $(C_{17}H_9O).COOC_2H_5$, wird dargestellt durch Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodäthyl in Benzollösung. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 187—188°.

0.1456 g Sbst.: 0.4245 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

0.1267 » » 0.3699 » » 0.0531 » »

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.47, H 4.64,
Gef. » 79.53, 79.62, » 4.38, 4.69.

Phenylhydrazon der Chrysoketoncarbonsäure. 2 g Säure werden in Eisessig suspendiert und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin gekocht. Die ursprünglich rote Farbe der Lösung schlägt sehr bald in Gelb um; die ungelöste rote Säure verschwindet allmählich. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe Nadeln, Schmp. 241°.

0.1124 g Sbst.: 0.3251 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 8.62 ccm N (17.5°, 743 mm). — 0.2470 g Sbst.: 16.90 ccm N (17.5°, 758 mm).

$C_{24}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 79.12, H 4.40, N 7.69.
Gef. » 78.88, » 4.60, » 7.76, 8.01.

Lösungsfarbe und Absorptionsspektrum der Chrysoketoncarbonsäure und ihrer Derivate.

Die Säure, ihr Äthylester und das Phenylhydrazon wurden in $1/128$ -n.-essigsaurer, die beiden Salze in $1/128$ -n.-wässriger Lösung untersucht. Diese geringe Konzentration war erforderlich wegen der Schwerlöslichkeit der Stoffe und wegen der Farbtintensität ihrer Lösungen.

Alle Lösungen liefern eine fortlaufende Absorptionsbande vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Bande ist in Wellenlängen angegeben; λ_1 bedeutet den Beginn der eben sichtbaren Bande, λ den Beginn der totalen Absorption.

	Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Grenze der Absorptionsbande	
			λ_1	λ
Säure	Eisessig	dunkelrot	536	540
Ester	»	dunkelgelb	495	501
Phenylhydrazon .	»	hellgelb	481	482
Natriumsalz . .	Wasser	orangehell	519	521
Kaliumsalz . .	»	»	518	519

477. W. Nover: Bemerkung zu R. Willstätters Mitteilung: „Über Anilinschwarz I“.

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

In seiner Arbeit »Über Anilinschwarz I«¹⁾ erwähnt Willstätter meine Arbeit »Über Emeraldin«²⁾ und schreibt: »Die Untersuchung von Nover beschreibt eine Strecke des Weges, den meine vorläufige Mitteilung skizzierte hatte.« Hierzu möchte ich nur bemerken, daß ich schon lange vor Erscheinen von Willstätters vorläufigen Mitteilungen³⁾ Emeraldin durch gelinde Oxydation des *p*-Amidodiphenylamins in reinem Zustande hergestellt und nachgewiesen hatte, daß das Emeraldin ein Polymerisationsprodukt des Phenylchinondiimids ist. Die obige Behauptung Willstätters weise ich als unrichtig mit Entschiedenheit zurück.

Magdeburg, Juli 1907.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2666 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 288 [1907].

³⁾ Chemiker-Zeitung **30**, 955 [1906]: Ztschr. für angew. Chem. **19**, 1646 [1906]. In dem Autoreferat kommt der Name Emeraldin überhaupt nicht vor, sondern es ist nur von einer Base die Rede, die in ätherischer Lösung violette Farbe zeigt. In dem anderen Referat wird der in Frage kommende Körper sehr unsicher nur als ein emeraldinartiger grüner Farbstoff angesprochen. Willstätter hatte also damals noch nicht gewußt, daß er das richtige Emeraldin in Händen hatte. Aus diesem Grunde konnte ich ihn auch nicht zitieren.