

stellung an, so bildet sich ein gelber, flockiger, im Aussehen dem festen Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ gleichender Niederschlag, der sich beim Stehen unter Braunfärbung zersetzt¹⁾. Mit Lösungen, die längere Zeit aufbewahrt wurden, ist er nicht mehr zu erhalten. Dies deutet ebenso wie die andauernde Gasentwicklung aus der Lösung darauf hin, daß die ersten Produkte der Reaktion zwischen Alkali und P_4S_3 sehr zersetzliche Substanzen sind, deren Isolierung beträchtliche Schwierigkeiten verursachen dürfte. Vielleicht wird auf die Reaktion später bei Versuchen zur Aufklärung der Konstitution des P_4S_3 zurückzukommen sein. Dabei dürfte auch die interessante, von Besson beobachtete²⁾ Bildung des P_4S_3 aus Phosphin und Pyrosulfurylchlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid gewisse Anhaltspunkte bieten.

Breslau, Technische Hochschule.

17. Kurt H. Meyer: Über die Additionsverbindungen von Ketonen und Chinonen mit Säuren und Phenolen.

[Mitteil. a. d. Chemisch. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1909.)

Vor einiger Zeit³⁾ habe ich die Phenochinone (Chinhydrone) verglichen mit den tiefer farbigen Additionsprodukten, welche Chinone und Ketone mit Säuren und Metallchloriden geben. Die damals kurz angedeutete Ansicht, daß beide Arten von Verbindungen wesensverwandt und Glieder einer Gruppe von Additionsverbindungen sind, soll im Folgenden näher begründet und ausgeführt werden.

Aliphatische Ketone scheinen, auch wenn sie in freiem Zustande gefärbt sind, keine tiefer farbigen Verbindungen mit Phenolen und Metallchloriden zu geben; vielmehr geben Diacetyl, Triketopentan, Campherchinon und Phoron mit Zinnchlorid in indifferenten Lösungsmitteln gar keine oder farblose Niederschläge.

Während auch Acetophenon nur farblose Doppelverbindungen z. B. mit Zinnchlorid liefert, bildet das Benzophenon mit manchen

¹⁾ Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Niederschlag und den sogenannten Phosphorsuboxyden von Michaelis und von Besson.

²⁾ Compt. rend. 122, 467 [1896]; 123, 884 [1896]; 124, 401 [1897].

³⁾ Diese Berichte 42, 1149 [1909]; sowie diese Berichte 41, 2568 [1908].

Metallchloriden hellgelbe Verbindungen. Die früher beschriebene¹⁾ gelbe Verbindung mit Antimonpentachlorid dissoziiert in Schwefelkohlenstofflösung in der Hitze. (Dieselbe Eigenschaft haben übrigens auch die gleichzeitig beschriebenen Produkte aus Benzil und Zinnchlorid.) Sicherlich enthält auch die ganz schwach hellgelbe Lösung des Benzophenons in Schwefelsäure ein Sulfat, das sich aber nicht isolieren ließ. Dagegen wurde das schwach hellgelbe Nitrat erhalten von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O \cdot NO_3H$.

Das Benzophenon hat also, wenn auch in weit geringerem Grade, dieselben Eigenschaften wie das Dibenzalacetone, nämlich mit Säuren tiefer farbige Verbindungen zu bilden, ohne daß dabei ein chinoider Chromophor entsteht. v. Baeyer hat ursprünglich für diese Eigenschaft und zwar am Dibenzalacetone den Namen »Halochromie« eingeführt²⁾. Das Benzophenon steht demnach zum Benzophenonchlorid, welches nach Gomberg³⁾ rote Verbindungen, z. B. $(C_6H_5)_2CCl_2 \cdot SnCl_4$ gibt, in ähnlichen Beziehungen wie das Dibenzalacetone zu seinem Chlorid. Auch hier sind ja die Verbindungen des Chlorids viel tiefer, nämlich blauviolett⁴⁾, gefärbt, als die des Ketons, die bekanntlich orange oder rot sind.

Es gelang nicht, Verbindungen des Benzophenons mit Zinnchlorid, Trichloressigsäure, Schwefeldioxyd oder mit Phenolen herzustellen; sie wurden erhalten beim Fluorenone.

Das Fluorenone⁵⁾ steht in seinen Additionsreaktionen dem Phenanthrenchinone sehr nahe; wie jenes bildet es zwei Reihen von Doppelsalzen. Während das Phenanthrenchinone einerseits dunkelgrüne und andererseits rote Additionsverbindungen zu bilden vermag⁶⁾, sind sie beim Fluorenone tiefrotviolett bzw. orange gefärbt. Als Repräsentant der ersten Reihe wurde nur die Verbindung mit Aluminiumbromid, $C_{13}H_8O \cdot AlBr_3$, isoliert, während die zweite durch das Nitrat, Hydrochlorid, Trichloracetat und die Verbindungen mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid und Schwefeldioxyd vertreten ist. In der Lösung in Schwefelsäure sind vermutlich je nach den Umständen beide Formen vorhanden: Die tiefrotviolette Lösung wird auf Zusatz von Wasser allmählich orangerot und erst auf weiteren Wasserzusatz unter Ausscheidung von Fluorenone farblos. Dies ent-

¹⁾ Diese Berichte 41, 2575 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1189 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 1837 [1902].

⁴⁾ Straus, diese Berichte 39, 2993 [1906].

⁵⁾ Vgl. hierzu die soeben, nach Schluß dieser Arbeit erschienene Publikation Stobbes, Ann. d. Chem. 370, 131 über die Absorption des Fluorenons in verschiedenen Säuren.

⁶⁾ Diese Berichte 35, 343 [1902]; 41, 2570 [1908].

spricht völlig dem Verhalten des Phenanthrenchinons, dessen grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser zunächst rot, dann erst farblos wird.

Das Fluorenon vermag sich aber nicht nur mit Säuren, sondern auch — ebenso wie die Chinone — mit gewissen Phenolen zu vereinigen. Die entstehenden, tiefer farbigen Additionsverbindungen haben vollkommen den Charakter der Phenochinone (Chinhydrone). Es wurden zwei Verbindungen mit α -Naphthol hergestellt; eine orangegelbe aus zwei Mol. Fluorenon und einem Mol. Naphthol und eine rote aus je einem Mol. der Komponenten. Wie ich nun früher gefunden habe¹⁾, bildet Benzochinon mit einem oder mit zwei Molekülen gewisser einwertiger Phenole Additionsverbindungen; es vermag also jede Ketogruppe ein halbes oder ein ganzes Hydroxyl zu binden. Da bei den Verbindungen des Fluorenons dasselbe Zahlenverhältnis zwischen Hydroxyl- und Ketogruppen vorhanden ist, muß man annehmen, daß diese an der Bindung beider Komponenten besonders beteiligt sind, daß also an ihnen der Ort der Bindung zu suchen ist.

Diese Resultate führten zu Versuchen, ob nicht auch das typisch »halochrome« Dibenzal-aceton oder ein Derivat desselben zur Chinhydronebildung fähig wäre. Während Dibenzalaceton nicht oder doch nur in sehr geringem Grade dazu imstande zu sein scheint, löst sich Dianisal-aceton mit intensiv gelber Farbe in Phenol auf. Ferner bildet es mit α -Naphthol eine schön krystallisierende orangegelbe Verbindung, die auf 2 Mol. Dianisalaceton 3 Mol. α -Naphthol enthält und ganz das Verhalten der Phenochinone zeigt. Die Farbe dieser Verbindung hat nichts auffallendes, denn außer den bekannten blauroten Salzen mit starken Säuren vermag Dianisalaceton auch gelbe zu bilden; es löst sich z. B. mit gelber Farbe in Eisessig und gibt mit Schwefeldioxyd eine orangefarbene Verbindung²⁾.

Theoretisches.

Fluorenon und Dianisalaceton vermögen also ebenso wie die Chinone sich mit Phenolen zu tiefer farbigen, lockeren Additionsprodukten zu vereinigen, die sich ihrem Verhalten nach unmittelbar an die Phenochinone und Chinhydrone anschließen. Diese Klasse von Verbindungen wird hierdurch also wesentlich erweitert.

In die gleiche Klasse von Additionsverbindungen gehören nun nach meiner Auffassung auch die Verbindungen der Ketone und Chinone mit Säuren, Metallchloriden und Schwefeldi-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1149 [1909].

²⁾ Anm. nach Stobbe, l. c., ist die Farbe der Salze von der Stärke der Säure abhängig.

oxyd¹⁾, also auch die bekannten Farbsalze des Dibenzalacetons. Beide Arten von Verbindungen, Phenochinone wie Säuresalze, sind analog zusammengesetzt: Es sind die gleichen Körper, nämlich Chinone, Fluorenon und Derivate des Dibenzalacetons, die sich mit Säuren sowohl wie mit Phenolen vereinigen können; in beiden Fällen ist die Tendenz zur Addition eine Funktion des gesamten Moleküls. Dies haben schon früher Zincke und Mühlhausen²⁾ für die Säureverbindungen, kürzlich Schlenk³⁾ für die Chinhydrone gezeigt. Sie wird durch gewisse Änderungen des Moleküls vermehrt, z. B. Einführung von Methoxyl und Ringschließung (Fluorenon ist gegen Säuren und Phenole additionsfähiger als Benzophenon), durch andere vermindert, z. B. Einführung von Halogen (Chloranil bildet weder Phenochinone noch Säuresalze). Ferner vermögen Phenole und Säuren auch in anderen Fällen — bei der Addition an farblose Körper — sich zu vertreten: Cineol, Chinolin und Dimethylpyron bilden mit Säuren und mit Phenolen farblose Additionsprodukte⁴⁾.

Vor allem sind aber die Eigenschaften der beiden Arten von Additionsverbindungen ganz die gleichen: die Phenochinone teilen mit den Säureverbindungen die tiefere Farbe, die große Krystallisationsfähigkeit und die leichte Spaltbarkeit durch Lösungsmittel. Die Analogie geht sogar noch weiter: Es gibt zwei Reihen Phenochinone, hellere mit einem Mol. Phenol und dunklere mit zwei; und ebenso bilden manche Chinone, ferner Fluorenon und Dibenzalacetone zwei Arten Säuresalze, bei denen die mehrsäurigen Verbindungen ebenfalls tiefer gefärbt sind.

Endlich dissoziieren beide Arten von Verbindungen in der Hitze in Lösung; ihre Bildung aus den Komponenten verläuft also exotherm unter Wärmeabgabe⁵⁾.

Löst man z. B. Chinon in Benzol und gibt zu der in zwei Reagensgläsern verteilten Lösung einerseits Zinnchlorid, andererseits Phenol, so beobachtet man fast die gleichen Erscheinungen: In der Hitze sind beide Lösungen gelb, beim Abkühlen färbt sich die Lösung mit Zinnchlorid rot und scheidet dann lange, voluminöse, dunkelrote Nadeln aus, die ganz denen des Phenochinons ähneln, das sich im anderen Glase ohne vorherige Färbung der Lösung abscheidet. Beim Erhitzen dissoziieren beide Verbindungen wiederum. Sehr gut läßt sich diese Dissoziation auch zeigen bei dem unten beschriebenen Trichloracetat des Phenanthrenchinons, bei den Keton-Nitraten, Hydrochloriden usw.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2568 [1908].

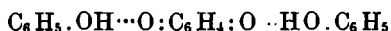
²⁾ Diese Berichte **38**, 756 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. **368**, 287 [1909].

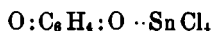
⁴⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte **35**, 1207 [1902].

⁵⁾ Vergl. dagegen Haack, diese Berichte **42**, 4595 [1909].

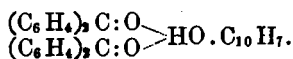
Über die Art und Weise der Bindung beider Komponenten in dieser Klasse von Verbindungen läßt sich vorderhand nichts genaues sagen. Man wird sie am besten als lockere Additionsverbindungen (Molekularverbindungen) bezeichnen, wie es in ganz ähnlicher Weise Urban¹⁾, Siegmund²⁾, Willstätter³⁾ und zuletzt etwa gleichzeitig Schlenk⁴⁾ und ich⁵⁾ in Bezug auf die Chinhydrone getan haben. Nur ist man vielleicht berechtigt, den Ort der Absättigung am Ketonsauerstoff anzunehmen. Die Zusammengehörigkeit beider Gruppen von Verbindungen ließe sich dann durch folgende Nebenvalenzformeln ausdrücken, die den Willstätterschen Chinhydroneformeln entsprechen⁶⁾:



Phenochinon



Chinonzinchlorid



2 Fluorenon + 1 α -Naphthol.



Fluorennonnitrat.

Endlich scheint mir die Phenochinonbildung des Fluorenons und Dianisalacetons von Wichtigkeit für die Formulierung der Chinone selbst zu sein: Fluorenon und Dianisalaceton, die sich hierin ganz wie die echten Chinone verhalten⁷⁾, lassen sich nicht als Superoxyde formulieren, sondern nur als Ketone; es spricht dies gegen die von

¹⁾ Wiener Monatsh. 1907, 2399.

²⁾ Wiener Monatsh. 1908, 1087.

³⁾ Diese Berichte 41, 1464 [1908].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 368, 277 [1909].

⁵⁾ Diese Berichte 42, 1149 [1909].

⁶⁾ Vermutlich wird man auch manche anderen Verbindungen in die gleiche Klasse von tiefer farbigen »chinhydrontartigen« Additionsprodukten einreihen können, z. B. die dunkelfarbigen Salze^{*)} von hellen Chinoniminen. Es sei an dieser Stelle auch darauf aufmerksam gemacht, daß auch aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Metallchloriden zu farbigen, leicht zersetzlichen Additionsprodukten vereinigen können; Gustavson hat Verbindungen des Benzols und Toluols mit Aluminiumchlorid beschrieben, Étard eine Verbindung des Toluols mit Chromylchlorid. Es löst sich ferner Aluminiumchlorid in geschmolzenem Naphthalin mit rein roter, in Phenanthren mit tiefblauer Farbe auf, die durch Äther usw. zerstört wird. Ferner gibt Antimonpentachlorid mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Phenanthren, Anthracen, in Chloroformlösung dunkle Niederschläge, die aber bereits Produkte einer weitergehenden Zersetzung enthalten. Nur aus der grünschwarzen Verbindung des 9.10-Dibromanthracens mit Antimonpentachlorid konnte ich den Ausgangskörper ohne Zersetzungsprodukte rein wiedergewinnen.

^{*)} Willstätter, diese Berichte 42, 4143 [1909].

⁷⁾ Vergl. hierzu Schlenk, Ann. d. Chem. 368, 285 [1909].

Hantzsch¹⁾ neuerdings vertretene Superoxydformel der eigentlichen Chinone.

Experimentelles.

Nitrat des Benzophenons, $C_{13}H_{10}O, NO_3H$.

Verreibt man gepulvertes Benzophenon mit kalter Salpetersäure $d = 1.4$, so zerfließt es zu einem schwach hellgelben Öl, das sich auf der Flüssigkeit sammelt und abgehoben wird. Äther, Alkohol usw. entfärben, Eiswasser regneriert sofort festes Benzophenon. Die Analysen mehrerer Präparate ergaben die gleiche Zusammensetzung.

0.5561 g Sbst. verbrauchten 23.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2732 g Sbst. verbrauchten 11.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. HNO_3 25.73. Gef. HNO_3 26.27, 26.29.

Nitrat des Fluorenon, $C_{13}H_8O, NO_3H$.

Löst man Fluorenon in Salpetersäure $d = 1.4$ durch Erwärmen auf, so krystallisiert das Nitrat beim Abkühlen in prächtig orangeroten Nadeln aus. Sie werden auf Ton gestrichen und so lange im Vakuum gelassen, bis sie eben an den Rändern hellgelb werden; läßt man sie länger im Exsiccator, so verlieren sie alle Salpetersäure. Die Erscheinung ist der bekannten Nitratbildung des Phenanthrenchinons zum Verwechseln ähnlich. Äther, Alkohol, Wasser zersetzen momentan und regenerieren Fluorenon.

0.2880 g Sbst. verbrauchten 12.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. HNO_3 25.88. Gef. HNO_3 25.90.

Fluorenon und Salzsäure.

Im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt, nimmt Fluorenon Salzsäure beim Überleiten auf und färbt sich dabei orangerot. Das Hydrochlorid wurde nicht analysiert.

Fluorenon-Trichloracetat, $C_{13}H_8O, C_2Cl_3O_2H$.

Aus der heißen Lösung der Komponenten in Benzin beim Abkühlen in langen, orangen Nadeln, die ziemlich luftbeständig sind, aber durch Äther usw. zersetzt werden. In der Hitze ist die Verbindung in Lösung völlig gespalten. Schmp. 58° .

0.6144 g Sbst. verbrauchten 17.67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. $C_2Cl_3O_2H$ 47.58. Gef. $C_2Cl_3O_2H$ 47.05.

Fluorenon-Quecksilberchlorid, $C_{13}H_8O, (HgCl_2)_2$,

krystallisiert aus der Eisessiglösung der Komponenten in orangen, glänzenden Nadeln aus. Eigentümlicherweise enthält die Verbindung 2 Moleküle Quecksilberchlorid, während die entsprechende ähnliche Verbindung des Phenanthrenchinons ein Molekül Chlorid auf zwei Chinon enthält. In der Hitze gespalten.

¹⁾ z. B. diese Berichte **41**, 1174 [1908], Fußnote.

0.1250 g Sbst. verbrauchten 7.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. Cl 19.67. Gef. Cl 20.16.

Fluorenon-Zinnchlorid, $(C_{13}H_8O)_2, SnCl_2$,

aus Schwefelkohlenstoff in braungelben Krystallen.

0.2400 g Sbst. verbrauchten 16.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. Cl 23.21. Gef. Cl 23.86.

Verbindung des Fluorenon's mit Schwefeldioxyd.

Fluorenon löst sich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd auf. Kühlt man die konzentrierte, hellgelbe Lösung stark ab, so scheiden sich orangefarbene Nadeln eines Additionsproduktes aus, das bei Zimmertemperatur alles Schwefeldioxyd abgibt und reines Fluorenon hinterläßt. Versuche, die Verbindung bei tiefer Temperatur zu isolieren und analysieren, ergaben Werte, die zwischen den Formeln für 1-Fluorenon + 1 SO_2 und Fluorenon + $1\frac{1}{2}$ SO_2 schwankten. Vermutlich wird zu viel Schwefeldioxyd festgehalten, da es sich nicht ohne Zersetzung auswaschen ließ.

Fluorenon-Aluminiumbromid, $C_{13}H_8O, AlBr_3$,

fällt in dunkelroten, fast schwarzen Krystallen aus der Lösung der Komponenten in Schwefelkohlenstoff aus. Da die Verbindung sich im Exsiccator weitergehend zersetzt, so wurde sie auf der Nutsche mit viel Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann direkt in titrierter Länge zersetzt. Der Bromwasserstoff wurde titriert und das Fluorenon ausgeäthert und in einer Platinschale gewogen.

0.2163 g Fluorenon entsprachen so 36.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Daraus berechnet sich auf ein Mol. Fluorenon 1.013 Mol. Aluminiumbromid.

Verbindung 2 Fluorenon + 1 α -Naphthol.

Kühlt man die heiße konzentrierte Benzinslösung von α -Naphthol und etwas mehr als der berechneten Menge Fluorenon rasch ab, so scheiden sich orangefarbene, lange Nadeln ab, die beim Erwärmen unter Zerfall wieder in Lösung gehen. Schmp. 66–67°. Zur Analyse wurde in Äther gelöst, mit Natronlauge ausgeschüttelt, das Fluorenon in einer Platinschale eingedampft und gewogen und das α -Naphthol nach dem Ansäuern und Ausäthern ebenso bestimmt.

0.3173 g Sbst.: 0.2253 g Fluorenon, 0.0937 g α -Naphthol.

Ber. Fluorenon 71.37, α -Naphthol 28.63.

Gef. " 71.07, " 29.57.

Verbindung 1 Fluorenon + 1 α -Naphthol.

Läßt man die vorige Verbindung mit einer Lösung von α -Naphthol in Benzin stehen, so bildet sie sich allmählich zu den dicken, roten Krystallen der Verbindung $C_{13}H_8O, C_{10}H_8O$ um. Man erhält diese auch direkt durch langsames Abkühlen einer Benzinslösung der Komponenten mit etwas überschüssigem α -Naphthol. Sie schmilzt bei 89° und dissoziiert in der Wärme wie die erste Verbindung.

0.7530 g Sbst.: 0.4219 g Fluorenon, 0.3302 g α -Naphthol.

Ber. Fluorenon 55.56, α -Naphthol 44.44.

Gef. » 56.04, » 43.86.

Verbindung 2 Dianisalacetone + 3 α -Naphthol

wird am besten erhalten, wenn man 2 g Dianisalacetone und 4 g Naphthol in 300 ccm heißem Ligroin löst und abkühlen läßt. Wendet man nicht überschüssiges Naphthol an, so krystallisiert das Keton unverändert aus. Demgemäß läßt die Verbindung sich auch nur unter Zusatz von Naphthol aus Benzin umkrystallisieren. Orangefarbene, lange Nadeln; durch Äther, Alkohol sofort gespalten. Schmp. 69°.

Zur Analyse wurde in Chloroform gelöst, da Dianisalacetone in Äther zu schwer löslich ist, und im übrigen wie bei den Verbindungen des Fluorenon verfahren.

0.5016 g Sbst.: 0.2934 g Keton, 0.2069 g α -Naphthol. — 0.5165 g Sbst.: 0.3004 g Keton, 0.2189 g α -Naphthol.

Ber. Keton 57.65, α -Naphthol 42.35.

Gef. » 58.48, 58.14, » 41.26, 42.44.

Verbindung aus Dianisalacetone und Schwefeldioxyd.

Auf die Farbe der Lösung in Schwefligsäure hat schon Straus aufmerksam gemacht. Beim Abkühlen der konzentrierten, orangegelben Lösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch scheiden sich orangegelbe Krystalle in großer Menge ab, die beim Erwärmen Schwefeldioxyd abgeben und reines Dianisalacetone hinterlassen.

Trichloracetat des Phenanthrenchinons, $C_{14}H_8O_2$, $C_2Cl_3O_2H$, dargestellt aus der Lösung der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff. Ziegelrote Nadeln; Schmp. 138°. Die Lösung in heißem Tetrachlorkohlenstoff ist hellgelb, die Verbindung ist also in der Hitze völlig dissoziiert.

0.5628 g Sbst. verbrauchten 15.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. Trichloressigsäure 43.98. Gef. Trichloressigsäure 44.05.

18. Fritz Weigert¹⁾: Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.

[Ans dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 14. Dez. 1909; vorgetr. in der Sitzung am 13. Dez. 1909 vom Verf.)

Das Ausbleichen und die Veränderung der Nuancen von Farbstoffen im Licht ist die auffallendste und bekannteste photochemische Erscheinung. Trotzdem die Erkenntnis der Ursache dieser Veränderungen von sehr großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung

¹⁾ Die ausführliche Behandlung wird später an anderer Stelle geschehen.