

**152. Roland Scholl: Über die Struktur der Oxyanthrachinone in ihren Salzen und zur Frage des Auftretens homöopolarer (Pseudo-) Ammoniumsalze\*). Ein Beitrag zum Mesomerie-Problem. Mit Versuchen von Peter J. Dahli (Oslo).**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. April 1941.)

Die Frage nach der Struktur der Oxyanthrachinone in ihren Salzen ist noch nicht geklärt<sup>1)</sup>. Es liegt aber eine Reihe von Tatsachen vor, und es sind weitere von uns festgestellt worden, in denen wichtige Beweismittel für die Aufklärung enthalten sind, was den Inhalt dieser Ausführungen bilden soll.

**I) Die Salze der Oxyanthrachinone mit Ammoniak und Aminen.**

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich bei den mehrwertigen Oxyanthrachinonen in der Hauptsache auf den einfachen Fall der primären Salze.

**1) Das orangegelbe primäre Pyridiniumsalz und das violette primäre Ammoniumsalz des Alizarins.**

Unter den Salzen der Oxyanthrachinone mit Ammoniak und Aminen nehmen die von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> dargestellten Pyridiniumsalze eine Sonderstellung ein. Pfeiffer hat festgestellt, daß nur Oxyanthrachinone mit β-ständigen Hydroxyl Pyridiniumsalze geben. Solche mit nur α-ständigem Hydroxyl reagieren mit Pyridin nicht, weil — nach Pfeiffers Annahme, die durch das Fehlen der charakteristischen OH-Absorption im Ultrarot bestätigt worden ist — der Hydroxyl-Wasserstoff koordinativ an den benachbarten Carbonyl-Sauerstoff gebunden ist, und das Hydroxyl dadurch seine Reaktionsfähigkeit gegenüber schwachen<sup>3)</sup> Basen wie Pyridin eingebüßt hat<sup>4)</sup>. Die von Pfeiffer erhaltenen Salze scheiden sich aus Pyridin-Lösung mit fast derselben, nur wenig vertieften Farbe zumeist orangegelb aus, die den freien, benzoiden<sup>5)</sup> Oxyanthrachinonen eigen ist.

\* ) Wir verwenden die von anderer Seite abgelehnte Bezeichnung „homöopolares Salz“ hier und im folgenden, weil sie den Gegensatz zu heteropolarem Salz kurz und unmißverständlich wiedergibt und weil die Bezeichnung „homöopolare Ammonium-Verbindung“ keinen Ersatz für „homöopolares Ammonium-Salz“ darstellt, da sie auch die Hydrate des Ammoniaks und der Amine umfaßt.

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung und Literatur bis 1918 bei R. Scholl u. A. Zinke, B. 51, 1519 [1918]; vergl. auch R. Scholl, B. 52, 565 [1919].

<sup>2)</sup> A. 898, 148, 190 [1913].

<sup>3)</sup> Es wird in der folgenden Mitteilung gezeigt werden, daß für die Bildung von Salzen der Oxyanthrachinone mit Stickstoffbasenanhydriden unter den von Pfeiffer gewählten Versuchsbedingungen die „Stärke“ der Basenanhydride nicht der ausschlaggebende Faktor ist.

<sup>4)</sup> Dieser geringen Reaktionsfähigkeit des α-Hydroxyls entsprechen die von G. F. Hüttig (Ztschr. physik. Chem. 87, 129 [1914]) bestimmten Konstanten der elektrolytischen Dissoziation. Die Konstante des 1-Oxy-anthrachinons ( $k = 3.2 \times 10^{-12}$ ) und die in der Größenordnung mit ihr übereinstimmende zweite Konstante des Alizarins ( $k_2 = 1.1 \times 10^{-11}$ ) sind um vieles kleiner als die Konstante des 2-Oxy-anthrachinons ( $k = 2.4 \times 10^{-9}$ ) und die in der Größenordnung mit ihr übereinstimmende erste Konstante des Alizarins ( $k_1 = 6.6 \times 10^{-9}$ ).

<sup>5)</sup> „Benzoid“ und „chinoid“ sind hier und im folgenden bezogen auf den substituierten seitlichen Kern.

Tafel 1.

Salze der Oxyanthrachinone mit Ammoniak und Aminen.  
0 bedeutet, daß kein Salz erhalten werden konnte, — bedeutet, daß kein Versuch angestellt worden ist. Die Temperaturen unter den Formeln sind Siedepunkte.

Oxy-anthrachinone	Ammoniak flüssig — 33.5°	Ammoniak als Gas — 6°	Monoalkylamine		Dialkylamine		Trialkylamine		N-Athyl-piperid. C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N — 128°		Pyridin* C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N — 115°	
			CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 19°	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 49°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> 110°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 3.5°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 156°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 89°	
1-Oxy-	Farbe der Lösung	rot-violett-violett-rot	—	violett-rot orange-rot	rot rot	violett-rot rot	rot rot	orange-rot dunkel-rot	0	0	0	gelb
	Farbe des Salzes	0	1	—	—	—	—	1	0	0	0	0
	Mol. Amin bei Raumtemperatur	1	0	—	—	—	—	0	0	0	0	0
	Mol. Amin 20° über d. Siedepunkt	—	—	1	1	1	1	0	0	0	0	—
2-Oxy-	Farbe der Lösung	tief-violett-orange	—	violett-rot rosa	rot-orange rosa	dunkel-rot rosa	violett-rot rosa	orange rot-orange	orange rot-orange	gelb	orange	gelb
	Farbe des Salzes	orange	1	1	—	—	—	—	—	0	braun-orange	gelb
	Mol. Amin bei Raumtemperatur	1	1	—	—	—	—	1	1	—	1	—
	Mol. Amin 20° über d. Siedepunkt	—	—	1	1	1	1	1	1	0	—	—
Alizarin (1,2-Dioxy-)	Farbe der Lösung	tief-violett-bräun-violett	—	violett-blau-violett	blau-violett-kupfer-rot	violettblau-satt-violett	violett-blau-violett	braun-violett	—	—	braun	braun
	Farbe des Salzes	2	1	2	1	—	—	—	—	1	—	—
	Mol. Amin bei Raumtemperatur	—	—	2	1	—	—	1	1	1	—	—
	Mol. Amin 20° über d. Siedepunkt	—	—	—	—	—	—	1	1	1	—	—

Chinizarin (1,4-Dioxy-)	Farbe der Lösung	satt-blau	violett	blau-violett	violett	orange-rot	orange	orange	orange	—
Farbe des Salzes	blau-violett	—	satt-blau	blau-violett	satt-violett	0	0	0	0	—
Mol. Amin bei Raumtemperatur	1	1	2	1	—	—	—	0	0	0
Mol. Amin 20°	—	—	2	1	1	1	0	0	0	0
über d. Siedepunkt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Anthra- rufin (1,5-Dioxy-)	Farbe der Lösung	braun-rot	—	rot-orange	rot-orange	rot-orange	orange	gelb	gelb	gelb
Farbe des Salzes	rosa	0	rot-orange	rot-orange	rot-orange	0	0	0	0	—
Mol. Amin bei Raumtemperatur	1	0	2	—	2	0	0	0	0	0
Mol. Amin 20°	—	—	2	0	0	0	0	0	0	—
über d. Siedepunkt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Anthra- flavin (2,6-Dioxy-)	Farbe der Lösung	rot-orange	—	rot-orange	rot-orange	rot-orange	orange	gelb	gelb	gelb
Farbe des Salzes	rot-orange	rot-orange	rot-orange	rot-orange	rot-orange	orange	orange	orange	orange	gelb
Mol. Amin bei Raumtemperatur	2	2	2	—	—	—	2	1	0	1
Mol. Amin 20°	—	—	—	2	2	2	1	1	0	2
über d. Siedepunkt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Purpurin (1,2,4-Trioxo-)	Farbe der Lösung	purpur-rot	—	purpur-rot	purpur-rot	purpur-rot	violett	rot-violett	purpur-rot	purpur-orange
Farbe des Salzes	dunkel-grün	2.5	dunkel-braun	2	dunkel-violett	2	rot-violett	rot-violett	rot-violett	rot-violett
Mol. Amin bei Raumtemperatur	—	—	3	2	—	1	1	1	1	1
Mol. Amin 20°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
über d. Siedepunkt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Die Angaben für Pyridin sind der Arbeit von P. Pfeiffer, A. 298, 190 [1913], entnommen.

Das von A. G. Perkin<sup>6)</sup> aus Alizarin in Alkohol mit Ammoniumacetat erhaltene primäre Ammonium-alizarat  $C_{14}H_8O_4 \cdot NH_3$  ist im Gegensatz zum Pyridiniumsalz violett. Wir haben diese Angabe von Perkin durch die von ihm nicht ausgeführte Analyse und durch die Darstellung desselben Salzes aus Alizarin und gasförmigem Ammoniak bestätigen können. Ein so starker Farbunterschied zweier Ammoniumsalze derselben Säure mit farblosen Kationen muß auf eine tiefgreifende Veränderung zurückgeführt werden.

2) Verschiedenfarbige Reihen der Salze. Auftreten ein und des selben Salzes in verschiedenfarbigen, ineinander überführbaren Formen.

Bevor wir aus dem Auftreten der beiden verschiedenfarbigen Ammoniumsalze weitere Schlüsse zogen, haben wir die experimentellen Unterlagen zu sichern und zu verbreitern versucht und die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf verschiedene Oxyanthrachinone unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zur Anwendung kamen 1- und 2-Oxy-anthrachinon, 1.2-, 1.4-, 1.5-, 2.6-Dioxy-anthrachinon (für einige spätere Versuche auch das uns anfänglich nicht zur Verfügung stehende 2.3-Dioxy-anthrachinon) und 1.2.4-Trioxy-anthrachinon. Es wurde das Salzbildungsvermögen mit gasförmigem und verflüssigtem Ammoniak, mit wasserfreiem, primärem, sekundärem und tertiärem Methyl-, Äthyl- und Propylamin und mit *N*-Äthyl-piperidin bei 1 Atm. Ammoniak- bzw. Amindruck oder (bei den höher siedenden Aminen) in gesättigter Aminatmosphäre bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur untersucht, und die Zusammensetzung der Salze und ihre Farbe in fester Form und in Lösung von wasserfreiem Ammoniak und Amin festgestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 1, deren Aufstellung ich der Mitarbeit von Hrn. Dr. P. Dahll verdanke, zusammengestellt. Aus dieser Zusammenstellung seien folgende Punkte hervorgehoben.

1-Oxy-anthrachinon bildet mit gasförmigem trocknen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm. Ammoniakdruck kein Salz. Der Komplexring in Stellung 1.9 wird unter diesen milden Bedingungen nicht geöffnet. Mit flüssigem Ammoniak entsteht eine rotviolette Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm. Ammoniakdruck ein violettrotes Salz,  $C_{14}H_8O_3 \cdot NH_4$ , hinterläßt. Wasserfreies flüssiges Methylamin und Äthylamin geben dagegen orangefarbene Salze,  $C_{14}H_8O_3 \cdot NH_3Alk.$ , die aber in den Aminen mit violetter Farbe löslich sind. Mit Propylamin, Dimethyl- und Diäthylamin bildet 1-Oxy-anthrachinon rote Salze. Wir stehen also auch hier vor der Tatsache des Auftretens farbverschiedener und zwar orangefarbener, roter und violetter fester Salze, weiterhin vor der Tatsache eines Farbumschlages fast ins Komplementäre beim Auflösen der orangefarbenen Salze in ihren basischen Komponenten. Mit Dipropylamin, Trimethyl-, Triäthyl-, Tripropylamin und *N*-Äthyl-piperidin bildet es, wie mit Pyridin nach Pfeiffer, keine Salze. Es krystallisiert aus diesen Lösungen reines Oxyanthrachinon, obwohl diese Alkylamine sämtlich stärker basisch sind als Ammoniak und, mit Ausnahme des Trimethylamins, vielleicht auch des *N*-Äthyl-piperidins, auch stärker als Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Dimethylamin, und obwohl Dipropylamin das stärkste aller von uns untersuchten Basenanhydride ist. Auf diese Erscheinung wird in der folgenden Mitteilung eingegangen werden.

2-Oxy-anthrachinon bildet mit gasförmigem Ammoniak ein orangefarbenes Salz,  $C_{14}H_8O_3 \cdot NH_4$ . In flüssigem Ammoniak geht es mit tiefvioletter Farbe in Lösung.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **75**, 435 [1899], im C. 1899 I, 879, 1189 nicht referiert; vergl. H. D. Gibbs, Journ. Amer. chem. Soc. **28**, 1406 [1906].

Diese Lösung hinterläßt bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm. Ammoniakdruck wieder das orangefarbene Salz. Die festen Salze mit Methyl- und Dimethylamin sind hellrot, die Lösungen in Methyl- und Dimethylamin aber wiederum violett. Auch hier also ein Farbumschlag von Orange (bzw. Hellrot) in Violett beim Lösen der festen Salze in ihren basischen Komponenten. Die Farben der Salze mit Äthyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Trimethyl-, Triäthylamin, *N*-Äthyl-piperidin (und Pyridin nach Pfeiffer) sowie ihrer Lösungen in diesen Aminen sind orangefarben oder gelb bis braun. Tripropylamin, obwohl um vieles stärker als Pyridin, bildet auch hier kein Salz.

**Alizarin:** Der Komplexring des Alizarins in Stellung 1.9 ist, wie wir aus den Konstanten der elektrolytischen Dissoziation ersehen haben<sup>4)</sup> von derselben Festigkeit, wie im 1-Oxy-anthrachinon. Es reagiert daher mit gasförmigem Ammoniak nur mit dem  $\beta$ -Hydroxyl, und zwar gibt es bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm. Ammoniakdruck ein violettes primäres Salz,  $C_{14}H_7O_4 \cdot NH_4$ , identisch mit dem oben angeführten, aus Alizarin und alkoholischem Ammoniumacetat von Perkin<sup>4)</sup> erhaltenen primären Ammoniumsalz. Das Violett ist keine Oberflächenfarbe, sondern die Stoff-Farbe des Salzes, denn es gibt auf porösem Ton einen violetten Strich.

Durch verflüssigtes Ammoniak und Methylamin wird der Komplexring geöffnet. Die violetten Lösungen in diesen Mitteln hinterlassen bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm. Ammoniak- bzw. Methylamindruck violette sekundäre Salze. Von den übrigen Aminen wird der Komplexring aus Gründen, die in der folgenden Mitteilung dargelegt werden, nicht geöffnet. Es entstehen, wie mit gasförmigem Ammoniak nur primäre Salze. Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylamin geben violette Lösungen, die bei etwa 20° über dem Siedepunkt des Amins und 1 Atm. Amindruck violette primäre Salze hinterlassen. Mit Äthyl- und Propylamin entstehen primäre rote, in den Aminen violett lösliche Salze, mit Trimethyl- und Triäthylamin sowie *N*-Äthyl-piperidin braune primäre Salze.

Auch Alizarin bildet also mit dem  $\beta$ -Hydroxyl mit verschiedenen (farblosen) basischen Komponenten verschiedenfarbige Reihen von primären Salzen, eine Reihe von orangefarbenem bis braunem Grundton, zu der das gelbe Pyridiniumalizarat von Pfeiffer gehört, eine Reihe von rotem und eine Reihe von violettem Grundton, zu der das violette Ammoniumalizarat von Perkin gehört.

Chinizarin (1.4-Dioxy-anthrachinon) gibt mit Ammoniak und Aminen nur violette bis blaue primäre und sekundäre Salze. Purpurin gibt primäre, sekundäre und tertiäre Salze von zumeist dunkelvioletter Farbe. Ein Pentammonium-dipurpurinat ist dunkelgrün. Das primäre Pyridiniumsalz von Pfeiffer ist rot, gibt beim Verreiben ein braunstichig orangefarbenes Pulver und löst sich in Pyridin braun-orange. Anderseits bilden 1.5-Dioxy- und 2.6-Dioxy-anthrachinon gelbe bis orangefarbene primäre und sekundäre Salze. Nur das primäre Ammoniumsalz des 1.5-Dioxy-anthrachinons ist tiefer farbig, und zwar rot. Hystazarin (2.3-Dioxy-anthrachinon) und 1.7-Dioxy-anthrachinon geben nach Pfeiffer gelbe primäre Pyridiniumsalze.

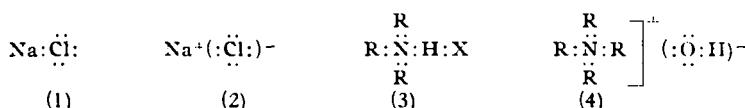
Es ist somit nachgewiesen, daß 1- und 2-Oxy-anthrachinon, 1.2-Dioxy-anthrachinon und 1.2.4-Trioxy-anthrachinon mit Ammoniak und Aminen verschiedenfarbige Reihen von primären Salzen, eine solche von gelbem bis orangefarbenem, eine von rotem und eine von violettem Grundton, bilden. Die gelbe bis orangefarbene Reihe wird in erster Linie durch die Pyridiniumsalze und Trialkyl-ammoniumsalze, die violette Reihe in erster Linie durch die Ammoniumsalze, beim 2-Oxy-anthrachinon nur durch seine Lösung in flüssigem Ammoniak, repräsentiert. Es ist ferner festgestellt, daß die orangefarbenden Salze des 2-Oxy-anthrachinons mit Ammoniak und des 1-Oxy-anthrachinons mit Methylamin und Äthylamin, ferner die orangeroten bis roten Salze des 1-Oxy-anthrachinons mit Äthylamin und Propylamin, des 2-Oxy-anthrachinons mit Methylamin und Dimethylamin, und des Alizarins mit Äthylamin und Propylamin in ihren basischen Komponenten in violette

Lösung gehen und durch Eindunsten dieser Lösungen mit der ursprünglichen Farbe wieder abgeschieden werden. Es kann also ein und dasselbe Salz in verschiedenfarbigen Formen auftreten, in einer gelben bis orangefarbenen bzw. roten und einer violetten Form, die wechselseitig ineinander übergeführt werden können. Daß die violette Farbe dieser Lösungen von orangefarbenen und roten Salzen in ihren basischen Komponenten nur als Solvatation zu deuten sei, ist unwahrscheinlich, weil andere Salze von Oxyanthrachinonen auch in festem Zustande violett sind, wie ihre Lösungen in Ammoniak und Aminen.

Vorstehende Zusammenstellung und ein Blick auf die Tafel 1 zeigen, daß die auxochrome Wirkung der Hydroxyle in den mehrwertigen Oxyanthrachinonen (im Sinne der alten Auxochromtheorie) für unsere Untersuchungen keine wesentliche Rolle spielt, denn sie lassen erkennen, daß Salze der gelben, roten und violetten Reihe auch bei Monoxyanthrachinonen auftreten. Nur in dem sattgrünen Pentammonium-dipurpurinat ist eine stärkere auxochrome Wirkung unverkennbar. Im besonderen sei zu dieser Frage angeführt, daß das Violett des primären Ammonium-alizarats gegenüber dem Orange des Ammoniumsalzes des 2-Oxy-anthrachinons wohl nicht auf die auxochrome Wirkung des Hydroxyls in  $\alpha$ -Stellung des Alizarins zurückgeführt werden kann, weil nicht einzusehen wäre, warum diese auxochrome Wirkung beim primären Pyridinium-alizarat versagen sollte, das orangefarben ist wie das Ammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons.

### 3) Zur Frage des Auftretens homöopolarer Ammoniumsalze.

Es ist eine naheliegende Annahme zur Erklärung des Farbunterschiedes zwischen den einzelnen Salzreihen, daß diese zwar gleich, nämlich benzoid konstituiert seien, sich aber durch den Gegensatz von homöopolar (Pseudosalze, Nichtelektrolyte) und heteropolar („echte“ Salze, Elektrolyte) unterscheiden. Es würde dann nach der Chromophortheorie von W. Dilthey<sup>7)</sup> der Farbunterschied durch die bei der elektrolytischen Dissoziation der höherfarbigen Salze entstehende, farbvertiefend und farbintensivierend wirkende, koordinative Lücke am ionoid gewordenen Hydroxylsauerstoff verursacht sein. Zur Beurteilung dieser Frage bedarf es einer Auseinandersetzung über die Möglichkeit des Auftretens von Ammoniumverbindungen in homöopolarer Form. Chlornatrium leitet im Dampfzustande den elektrischen Strom nicht. Es ist in diesem Zustande homöopolar; Natrium hat in der Außenschale ein Elektronenduplett, Chlor ein Oktett (1). Beim Übergang in die heteropolare Salzform übernimmt das Chlor das gemeinsame Elektronenpaar, beim Natrium wird die Achterschale des Neons zur Außenschale (2).



Bei den Ammoniumverbindungen liegen die Dinge wesentlich anders. Sie würden, wenn homöopolar, elektronisch nicht wie homöopolares dampf-

<sup>7)</sup> Zusammenfass. Darstellung und Ergänzungen durch R. Wizinger: Organische Farbstoffe, Dümmlers Verlag, Berlin und Bonn 1933. Über den Zusammenhang von Farbänderung und Dissoziationsgrad siehe u. a. K. Fredenhagen, Ztschr. physik. Chem. **141**, 209 [1929]; Ztschr. Elektrochem. **37**, 269 [1931].

förmiges Chlornatrium formulierbar sein<sup>8)</sup>). Auch wenn wir die Auseinandersetzung auf Verbindungen vom Typus  $R_3.NH.OAc$  ( $R = H$  oder Kohlenwasserstoff-Rest, Ac = Rest einer Sauerstoffsäure) beschränken, besteht eine Schwierigkeit in der Unterbringung des Wasserstoffs mit dem üblichen Elektronenduplett.

Nun hat M. L. Huggins<sup>9)</sup> auf die Notwendigkeit hingewiesen, für die elektronische Formulierung gewisser Verbindungen des Wasserstoffkerns an diesem Elektronenquadrupletts, d. h. zwei gemeinsame Elektronenpaare — die sogenannte Wasserstoffbindung oder Wasserstoffbrücke (hydrogenbond) — anzunehmen, was G. N. Lewis<sup>10)</sup> für die wichtigste Erweiterung seiner Elektronentheorie gehalten hat, und W. M. Latimer und W. H. Rodebush haben diese „Wasserstoffbrücke“ für die elektronische Formulierung des undissozierten Ammoniumhydroxyds verwandt<sup>11)</sup>). Nach dieser Hypothese sind homöopolare Ammoniumverbindungen mit wenigstens einem *N*-gebundenen H elektronisch nach (3) zu formulieren.

Von Ammoniak und Aminen leiten sich zwei grundverschiedene Arten von Hydroxylverbindungen  $NR_4.OH$  ( $R = H$  oder KW-Rest) ab, die sogenannten Hydrate des Ammoniaks<sup>12)</sup> und zahlreicher Amine<sup>13)</sup> einerseits und die Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde anderseits. Die Tetraalkylammoniumhydroxyde sind krystallinische, sehr hygroskopische, begierig  $CO_2$  anziehende Basen, in wäßriger Lösung vollkommen dissoziiert, von der Stärke der fixen Alkalien. Es sind typisch heteropolare Verbindungen (4) und würden homöopolar elektronisch nicht formulierbar sein. Die Hydrate des Ammoniaks und der Amine haben meistens die Zusammensetzung

<sup>8)</sup> Die von A. Hantzsch (B. **52**, 1561 [1919]) ursprünglich für homöopolare Ammoniumhaloide mit fünfwertigem Stickstoff gehaltenen gelben Formen der Pseudo-pyridinium-jodide und verwandte Verbindungen sind von A. Hantzsch und A. Burawoy (B. **65**, 1059 [1932]) als Verbindungen von chinolider Struktur mit direkter Bindung des Halogens an ein Kohlenstoffatom erkannt worden.

<sup>9)</sup> Science [New York] **55**, 679 [1922].

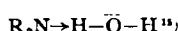
<sup>10)</sup> Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, übersetzt von W. Wagner u. H. Wolff (Braunschweig 1927), S. 115.

<sup>11)</sup> M. Latimer u. W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1419 [1920]. Ein kurzer Hinweis auf die homöopolaren Ammoniumhydroxyde findet sich in der zusammenfassenden Darstellung über die H-Brücke in B. Eisterts „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 172; s. a. K. Kunz, Angew. Chem. **52**, 436 [1939].

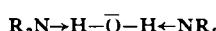
<sup>12)</sup> F. F. Rupert, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 866 [1909]; **32**, 748 [1910]; A. Smits u. S. Postma, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **18**, 94 [1910] (C. **1910** I, 1217); Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **71**, 250 [1911]; S. Postma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 516 [1921] (C. **1921** III, 1268); L. D. Elliott, Journ. physic. Chem. **28**, 887 [1924] (C. **1924** II, 1779); E. Baars, Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Verlag Enke, Stuttgart 1927, Bd. **29**, S. 265—317.

<sup>13)</sup> L. Henry, Bull. Acad. Roy. Sciences, Belgique [3] **27**, 448 [1894] (B. **27**, Ref. 579 [1894]; S. U. Pickering, Journ. chem. Soc. London **63**, 141 [1893]; T. S. Moore u. Th. Winmill, Journ. chem. Soc. London **101**, 1635 [1912]; W. C. Somerville, Journ. physic. Chem. **35**, 2412 [1931] (C. **1931** II, 2411). Pyridin ist ein sehr hygroskopischer Körper: H. Hartley, N. G. Thomas u. M. P. Appledey, Journ. chem. Soc. London **98**, 539 [1908]; ein wohldefiniertes Hydrat ist aber nicht bekannt (Pariselle, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 673 [1921] (C. **1921** III, 332); W. J. Jones u. J. B. Speakmann, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1867 [1921] (C. **1922** I, 752). Siehe auch J. F. Spencer, Journ. Soc. chem. Ind. **50**, Transact. **37** [1931] (C. **1931** I, 3092).

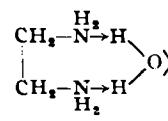
$\text{NR}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bisweilen  $2 \text{NR}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch sind wasserreichere Hydrate durch Schmelzpunktskurven nachgewiesen worden. Diese Hydrate werden, abgesehen von denen des Ammoniaks,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Schmp. — 79.12°) und  $2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Schmp. — 78.88°), aus wässriger Lösung als Öle abgeschieden, die beim Abkühlen erstarren, manche zu einheitlichen Krystallen. Sie zerfallen mehr oder weniger leicht in ihre Komponenten, bei 100° sind die meisten vollständig zersetzt. Diesen Hydraten fehlen die charakteristischen Merkmale heteropolarer Ammoniumhydroxyde. Sie sind in Wasser im Gegensatz zu den sehr hygrokopischen, sehr leicht löslichen Tetraalkylammoniumhydroxyden, abgesehen von den Hydraten des Ammoniaks, nur in beschränktem Maße löslich. Die Löslichkeit ist schon bei Dipropylamin-, Triäthylamin- und Tripropylaminhydrat gering bis sehr gering. Sie haben nur schwach basische Eigenschaften. Das in verflüssigtem Ammoniak lösliche Wasser erhöht nach K. Fredenhagen<sup>14)</sup> die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks nicht nachweisbar, ist also darin weder als solches noch als  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  nachweisbar in Ionen zerfallen. Aus allen diesen Gründen können sie keine Analoga der Tetraalkylammoniumhydroxyde sein. Sie sind zweifellos homöopolar. Wie beim Versetzen der Chloride schwach positiver Metalle mit Alkalilauge das Hydroxyl z. Tl. in unmittelbare, nicht-ioniode Bindung mit dem Metallatom tritt, so tritt bei den Ammoniumchloriden das Hydroxyl z. Tl. an den kationischen Komplex und macht ihn zum homöopolaren, nicht dissozierten Ammoniumhydroxyd. Die Elektronenformel (5) ist gegeben durch die Anlagerung des Wassers an das „einsame“ Elektronenpaar des Stickstoffs in den Basenanhydriden. Noch weniger entbehrlich ist die homöopolare Formulierung für die Hydrate mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  auf 2 Stickstoffatome, für die Ammoniumoxyde ( $\text{R}_3\text{NH}_2\text{O}$ ). Sie enthalten zwei Wasserstoffatome mit Elektronenquadrupletts (6). Die außerordentliche Beständigkeit des Äthylendiaminhydrats ( $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), das unzersetzt über Bariumoxyd destilliert und sein Wasser erst beim Destillieren über Natrium oder mehrstündigem Erwärmen mit Ätznatron auf 100° verliert, erklärt sich aus seiner cyclischen Konstitution (7).



(5)

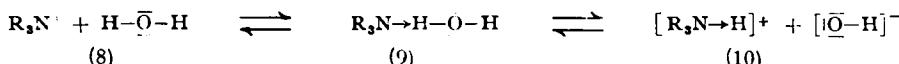


(6)



(7)

Die homöopolaren Ammoniumhydroxyde (9) stehen in wässriger Lösung im Gleichgewicht einerseits mit ihren Komponenten (8), andererseits mit den Ionen (10):



(8)

(9)

(10)

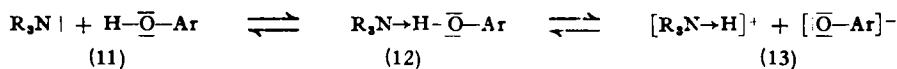
Die festen heteropolaren Formen  $[\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{H}]^+ [\ddot{\text{O}} - \text{H}]^-$  existieren hier im Gegensatz zu den Tetraalkylammoniumhydroxyden (4) infolge der eigenartigen Bindung des Wasserstoffs nicht, es sei denn, daß beim Krystallisieren Ionengitter neben Molekülgittern auftreten. Über die Lage der Gleichgewichte sind wir mangels zuverlässiger Methoden zur Bestimmung der Konzentrationen

<sup>14)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 186, 22, 35 [1930].

<sup>15)</sup> Formeln nach dem Vorschlag von B. Eistert, Fußn. 11.

der Ammoniumhydroxyde (9) nicht genau unterrichtet<sup>16)</sup>. Diese Ammoniumhydroxyde sind jedenfalls schwache Basen. A. Werner<sup>17)</sup> hat darüber vor Jahrzehnten geschrieben: „Wasser ist ein schlechter Elektrolyt, zerfällt also nur zu einem geringen Bruchteil in H-Ionen und OH-Ionen; daher wird auch NH<sub>4</sub>·OH nur eine geringe Tendenz haben, in wäßriger Lösung in die Ionen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> zu zerfallen. Ammoniumhydroxyd kann also, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, nur eine schwache Base sein“.

Die homöopolaren Ammoniumhydroxyde können als Addukte einer außerordentlich schwachen Säure, des Wassers, betrachtet werden. Man darf daher annehmen, daß auch die Ammoniumderivate anderer schwacher Säuren, deren Dissoziationskonstanten von der Dissoziationskonstanten des Wassers, d. i. 10<sup>-14</sup>, nicht allzustark abweichen, wie die der Phenole (Oxyanthrachinone)<sup>18)</sup> in homöopolaren Formen (12) auftreten können, die in Lösung mit den Ionen (13) in einem mit der Konzentration stark veränderlichen Gleichgewicht stehen.



#### 4) Spielt der Unterschied homöopolar-heteropolar für die Verschiedenfarbigkeit der Salze eine Rolle?

Wir wenden uns nunmehr wieder der Frage zu, ob die Verschiedenfarbigkeit der Salze darauf beruhe, daß die einen von homöopolarer, die anderen von heteropolarer Natur seien. Die Beantwortung ist auf einem bisher wohl nicht begangenen Wege herbeigeführt worden. Sie bildet den Inhalt der folgenden Mitteilung „Über die Bildung von Ammoniumsalzen in ihren basischen Komponenten als Lösungsmitteln“ (s. S. 1171) und muß im einzelnen dort nachgelesen werden. Das Ergebnis bestätigt die durch die Betrachtungen des vorangehenden Kapitels näher gerückte Annahme von der Möglichkeit des Auftretens homöopolarer Ammoniumsalze der Oxyanthrachinone nicht, gipfelt vielmehr in der Feststellung, daß die Bildung sämtlicher Salze, sowohl der gelben bis orangefarbenen als auch der violetten bis blauen Salze, sowie der Salze mit rotem Grundton in enger Abhängigkeit von den Dielektrizitätskonstanten ihrer basischen Komponenten erfolgt, die als Lösungsmittel dienen. Daraus muß geschlossen werden, daß die von uns dargestellten und analysierten Salze, rund 80 an der Zahl, ausnahmslos heteropolar sind, die Farbe also dabei keine Rolle spielt. Das schließt nicht aus, daß sich in den Lösungen die Ionen ins Gleichgewicht setzen mit homöopolaren Salzen, solche also vielleicht in geringem Betrage in der Lösung enthalten sind.

Vorstehende, auf die Gesamtheit unserer Beobachtungen in der folgenden Mitteilung begründete Schlußfolgerung kann durch Einzelbeobachtungen, die

<sup>16)</sup> In verd. wäßr. Lösungen von Ammoniak (etwa n/10) sind die Konzentrationen von hydratisiertem und freiem Ammoniak bei Zimmertemperatur von etwa der gleichen Größe; die „wahre“ Stärke der Ammoniumbase hat also etwa den doppelten Wert der „scheinbaren“ Stärke. Siehe T. S. Moore u. Th. F. Winmill, *J. c.*; E. Baars *J. c.*<sup>19)</sup>. In flüssigem Ammoniak ist NH<sub>4</sub>·OH nicht merklich in Ionen zerfallen (*K. Fredenhagen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 186, 1 [1930]*).

<sup>17)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, 5. Aufl., bearbeitet von P. Pfeiffer, Braunschweig 1923, S. 233.

<sup>18)</sup> Dissoziationskonstanten der Oxyanthrachinone s. bei G. F. Hüttig, *Ztschr. physik. Chem. 38, 172 [1914]*.

z. Tl. schon in Abschn. 2 angeführt worden sind, bestätigt werden. Wären die gelben Salze homöopolar, die violetten Salze heteropolar, dann müßte die gelbe Farbe bei den Verbindungen der schwachen Basenanhdydride und schwach sauren Oxyanthrachinone und in Medien mit kleinen Dielektrizitätskonstanten, die violette Farbe bei den Verbindungen der starken Basenanhdydride und stark sauren Oxyanthrachinone und bei den Medien mit hohen Dielektrizitätskonstanten zu finden sein<sup>19)</sup>. Das ist aber keineswegs der Fall. Sowohl Pyridin als schwächstes von uns verwendeten Basenanhdydrid als auch, mit wenig Ausnahmen, Dipropylamin als stärkstes Basenanhdydrid geben nur gelbe bis orangefarbene Salze. Andererseits gibt Ammoniak, obwohl das zweitschwächste Basenanhdydrid, fast nur violette Salze. Von den Oxyanthrachinonen gibt das am stärksten saure 2,6-Dioxy-anthrachinon nur gelbe bis orangefarbene, das am schwächsten saure 1-Oxy-anthrachinon dagegen fast nur violette bis rote Salze. Pyridin als Medium gibt trotz der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten 12.4 nur gelbe bis orangefarbene Lösungen und Salze. Gegen die Beweisführung mit diesen Versuchsergebnissen kann allerdings in einigen Fällen der Einwand erhoben werden, daß die Stärke eines Basenanhydrids in ihrer polarisierenden Wirkung durch eine niedere Dielektrizitätskonstante aufgehoben werden könnte, und umgekehrt, z. B. bei Dipropylamin mit der relativ hohen Dissoziationskonstanten  $1.02 \times 10^{-3}$ , aber der niederen Dielektrizitätskonstanten 2.9, und bei Pyridin mit der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten 12.4, aber der niederen Dissoziationskonstanten  $2.3 \times 10^{-9}$ . Man kann aber Versuchsbedingungen wählen, unter denen die Dielektrizitätskonstanten der Basenanhdydride neben ihrer Stärke nicht zur Geltung kommen. Versetzt man einige Kubikzentimeter der gelben Pyridin-Lösung von Alizarin mit 1—2 Tropfen Piperidin oder läßt einige Blasen Ammoniak eintreten, so wird die Lösung violett, bei Anwendung von Triäthylamin oder Tripropylamin an Stelle von Piperidin und Ammoniak bleibt sie dagegen gelb. Durch so geringfügige Zugaben kann die Dielektrizitätskonstante der Lösung, die genau genommen das Lösungsmittel darstellt, in ihrer polarisierenden Wirkung nicht nennenswert beeinflußt werden und ist für alle Versuche praktisch die gleiche, nämlich die des Pyridins 12.4. Es können also nur die relativen Stärken der Basenanhdydride zur Geltung kommen. Nach ihrer Stärke sind Piperidin ( $k = 1.6 \times 10^{-3}$ ), Triäthylamin ( $k = 0.56 \times 10^{-3}$ ) und Tripropylamin ( $k = 0.55 \times 10^{-3}$ ) von der gleichen Größenordnung, Ammoniak ( $k = 1.7 \times 10^{-5}$ ) ist ihnen gegenüber ein recht schwaches Basenanhdydrid. Trotzdem lassen Piperidin und Ammoniak die gelbe Farbe der Pyridin-Lösung in Violett umschlagen, mit Triäthyl- und Tripropylamin bleibt dagegen die gelbe Farbe bestehen (s. dazu Abschnitt 11). Ein Zusammenhang der Farbe mit der Stärke der Basenanhdydride und Oxyanthrachinone oder mit der Dielektrizitätskonstanten des Mediums besteht also auch nach diesen Beobachtungen nicht.

Ein weiteres Beweismittel gegen die Annahme, daß die Reihe von gelbem Grundton homöopolare, die Reihe von violettem Grundton heteropolare

<sup>19)</sup> Bekanntlich treten farbige, ionoide Verbindungen von Triphenylcarbinolen mit Säuren nur auf entweder bei Anwendung starker Säuren oder bei Verstärkung des basischen Charakters des Triphenylcarbinols durch positivierende Gruppen (z. B.  $\text{OCH}_3$ ), oder in Medien mit hohen Dielektrizitätskonstanten (z. B.  $\text{SO}_2$  mit  $\text{DF} = 14$ ). Zusammenstellung in R. Wizingers „Organ. Farbstoffe“, Berlin und Bonn 1933, S. 28.

Salze enthalte, finden wir im Verhalten des festen orangefarbenen Ammoniumsalzes des 2-Oxy-anthrachinons. Wäre dieses Salz homöopolar, dann würde es — als solches, d. h. als Molekülverbindung in Wasser wahrscheinlich unlöslich wie die höheren homöopolaren Alkylaminhydrate (Abschn. 3) — beim Inlösungsgehen sowohl in wäßrigem als auch in wasserfreiem Ammoniak durch elektrolytische Dissoziation in das heteropolare Salz der violetten Reihe übergehen müssen. Wasserfreies und wäßriges Ammoniak sind stark dissoziierende Medien mit relativ hohen Dielektrizitätskonstanten (DE für wasserfreies flüssiges NH<sub>3</sub> = 16 bei 15° und λ = 72; DE für wäßriges NH<sub>3</sub> zwischen DE für H<sub>2</sub>O = 80 und DE für NH<sub>3</sub> = 16). Das orangefarbene Salz löst sich nun leicht in wäßrigem Ammoniak orangefarben, in wasserfreiem Ammoniak violett. Die orangefarbene Lösung zeigt den gleichen Farbton wie die Lösung von 2-Oxy-anthrachinon in verdünntem Natriumcarbonat<sup>20)</sup>. Das Natriumsalz ist aber zweifellos heteropolar. Es kann danach kein Zweifel bestehen, daß die orangefarbene Lösung des Ammonsalzes in wäßrigem Ammoniak ebenso wie die violette Lösung in wasserfreiem Ammoniak heteropolares Salz enthält. Dann ist aber nicht einzusehen, warum das feste orangefarbene Salz eine homöopolare Verbindung sein sollte.

### 5) Tautomerie oder Mesomerie? Auftreten der Salze in verschiedenen „elektrotropen“ Formen.

Nach den Feststellungen des vorangehenden Kapitels kann die Farbverschiedenheit der Salze nicht durch den Gegensatz von homöopolar und heteropolar bedingt sein. Die Salze sind vielmehr ausnahmslos heteropolar. Die Verschiedenheit muß also durch Unterschiede in der Struktur der Anionen verursacht sein. Eine naheliegende Annahme wäre, daß die gelben bis orangefarbenen Salze in ihren Anionen rein benzoid, wie die freien Oxyanthrachinone, die violetten Salze rein chinoid konstituiert seien, daß also z. B. in den violetten Lösungen, aus denen orangefarbene Salze auskrystallisieren (Ammonsalz des 2-Oxy-anthrachinons, Methyl- und Äthylammoniumsalz des 1-Oxy-anthrachinons) Gleichgewichte tautomerer Anionen vorlägen. Eine solche Tautomerie von Salzen mit ungesättigten Anionen ist schon aus allgemein gültigen Gründen ausgeschlossen. Sie ist weiterhin deshalb auszuschließen, weil die roten Salze in einer solchen Annahme keinen Platz finden würden. In den roten Lösungen müßten ja gleichfalls Gleichgewichte zwischen gelben benzoiden und violetten chinoiden Isomeren anzunehmen sein. Aus diesen roten Lösungen krystallisieren aber keine gelben oder violetten Salze aus, sondern wieder Salze von rotem Grundton. Es entsteht die Frage, ob diese roten Salze mechanische Gemische von verschiedenfarbigen Isomeren oder selbständige Formen sind. Mechanische Gemische könnten sich aus einer solchen Gleichgewichts-Lösung nur ausscheiden, wenn die Umwandlung der Isomeren eine meßbare Zeit beansprucht. Das ist aber hier nicht der Fall. Die Lösungsfarben beim Auflösen der Oxyanthrachinone in den Basenanhydriden stellen sich mit unmeßbarer Geschwindigkeit ein. Die Umwandlung der Isomeren im Gleichgewicht, wenn ein solches vorläge, müßte also augenblicklich erfolgen. Das schließt aber die Abscheidung von Salzgemischen aus. Dem Ausweg, daß die festen roten Salze zwar einheitlich, aber nicht monomer, sondern Molekülverbindungen der benzoiden mit den chinoiden Salzen, also Chinhydronsalze

<sup>20)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 150 [1913].

seien, steht ihre rote Farbe entgegen, denn die bekannten festen Chinhydronsalze der Anthrachinonreihe<sup>21)</sup> sind wie die Chinhydronsalze anderer Reihen von besonders tiefer Farbe. Das Rot ist also hier und wohl auch bei den roten festen Salzen und Salzlösungen der Oximinoketone und anderer variochromer Verbindungen nicht, wie A. Hantzsch<sup>22)</sup> dort angenommen hat, eine Mischfarbe von Gelb und Violett bzw. Blau, sondern die Eigenfarbe einheitlicher Formen. Tautomerie kommt also nicht in Frage, und es bleibt zur Erklärung der Beobachtungen nur noch die Annahme von Mesomerie<sup>23)</sup>. Eine mesomere, d. h. zu elektromeren Verschiebungen, Verschiebungen des Elektronensystems, befähigte ungesättigte Verbindung kann nicht durch eine einzige Formel wiedergegeben werden. Sie befindet sich durch den Wetstreit der Atome aller möglichen, formulierbaren, aber nicht realisierbaren Grenzformen um den Besitz der nicht anteiligen Elektronen, kurz gesagt, durch das Ausgleichsbestreben dieser Grenzformen in einem ihnen gegenüber energieärmeren Zwischenzustand. Nach einer für die mechanische Behandlung geeigneten Vorstellung ist es ein Zustand der Überlagerung dieser verschiedenen Grenzformen, die weder durch prototrope noch durch sonstige Veränderungen in der Reihenfolge der Atomverkettung, sondern nur durch die Anordnung der  $\pi$ -Elektronen unterschieden sind. Das wird auf verschiedenartige Weise, am deutlichsten durch Grenzformeln zum Ausdruck gebracht (z. B. Formeln Ia—Id, s. S. 1142), denen dann die Bedeutung von Reaktionsformeln der entsprechend aktivierten Molekülen zukommt. Die so umschriebene Elektronenverteilung kann sich im Grundzustand und in den angeregten Zuständen der einen oder anderen Grenzformel mehr oder weniger annähern, aber auch, wie beispielsweise beim Benzol, im Grundzustand weit von ihnen entfernt sein.

Unter gegebenen Bedingungen kann eine mesomere Verbindung nur in einer einzigen Form auftreten. Die Elektronenstruktur dieser Form muß, abgesehen von der Eigennatur des Stoffes bzw. seiner Ionen, bestimmt sein durch die Natur des Lösungsmittels<sup>24)</sup>. Eine mesomere Verbindung wird daher in festem Zustand zumeist in einer anderen Form auftreten als in Lösung. Beim Einengen der Lösung wird sich unabhängig von der in der Lösung befindlichen Form die dem energieärmsten Zustand entsprechende Grundform ausscheiden. Dadurch kann, wie in den oben angeführten Beispielen, wenn die Farbe der Lösung und die Farbe der sich ausscheidenden Form deutlich voneinander verschieden sind, das Bestehen stofflicher Gleichgewichte in der Lösung vorgetäuscht werden. Im allgemeinen wird in Salzen mit gleichem mesomeren Anion in festem Zustand und in Lösung das Anion bei jedem Wechsel des Kations mit einer anderen Elektronenverteilung auftreten (und umgekehrt), ein Vorgang etwa vergleichbar der Änderung des Elektronen-

<sup>21)</sup> R. Scholl u. O. Böttger, B. **63**, 2120 [1930].

<sup>22)</sup> B. **48**, 82 [1910].

<sup>23)</sup> Siehe B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, Stuttgart 1938, S. 61 usw. Th. Förster, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie, Ztschr. Elektrochem. **45**, 548 und Verlag Chemie 1939. E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Verlag J. Springer, Berlin 1940. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der Organischen Chemie, 3. Aufl., 2. Bd., Akad. Verlagsges., Leipzig 1941, S. 324 usw.

<sup>24)</sup> Vergl. G. Scheibe, A. **544**, 240 [1940]; W. Dilthey, Das Farbproblem des Indigos, Angew. Chem. **54**, 47 [1941]; ferner W. Schneider † u. A. Pothmann, B. **74**, 471 [1941].

zuges im F-Effekt verschiedener Schlüsselatome. Es ist anzunehmen, daß durch geeignete Maßnahmen in Lösung grundsätzlich jeder mögliche Zustand zum effektiven Zustand einer mesomeren Verbindung oder eines mesomeren Anions oder Kations gemacht werden kann. Bei genügender Farbverschiedenheit der Grenzformen werden die hierbei durch elektromere Verschiebung entstehenden verschiedenen Formen unterscheidbar sein.

Vorstehende Annahmen werden durch unsere Versuche bestätigt. Diesen Versuchen sind folgende Feststellungen zu entnehmen. Die Farbe der Salze eines Oxyanthrachinons bzw. der Anionen ändert sich bei jedem Wechsel des (farblosen) Kations. Dasselbe gilt für die oben angeführten, von A. Hantzsch<sup>22)</sup> untersuchten, in der Grundfarbe gelben, roten und blauen Salze der Oximidoketone mit verschiedenen farblosen Kationen und ist nach unserer Auffassung gleichfalls auf das Auftreten verschiedener Formen ein und desselben mesomeren Anions zurückzuführen. Die Farben der festen Salze der Oxyanthrachinone weichen von den Farben der Lösungen in den basischen Komponenten, wenn auch zumeist nur wenig, nach längeren Wellen hin ab. In manchen Fällen ist aber der Unterschied erheblich. Aus violetten und violettroten Lösungen des Methyl-, Äthyl- und Propylammoniumsalzes des 1-Oxy-anthrachinons, des Ammonium-, Methyl- und Dimethylammoniumsalzes des 2-Oxy-anthrachinons scheiden sich orangefarbene und rote Salze aus. Vereinzelte, wohl nur scheinbare Ausnahmen mit bathochromer Verschiebung der Farbe beim Auskristallisieren der Salze dürften durch den stärkeren Verdünnungsgrad der Lösungen bedingt sein.

Ein Musterbeispiel für die Abhängigkeit der Elektronenstruktur von der Natur des Lösungsmittels bietet das orangefarbene primäre Pyridinium-alizarat. Durch allmählichen Zusatz von Wasser zur orangefarbenen Lösung in Pyridin können durch elektromere Verschiebung alle möglichen verschiedenen Formen des Salzes bzw. seines Anions von Gelb über Rot nach Violett der Reihe nach hervorgerufen werden, wie in Abschnitt I, 7 (S. 1145) gezeigt werden soll. Ähnliche Erscheinungen haben wir an den pyridinischen Lösungen der einbasischen Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone beobachtet (Abschnitt III und übernächste Mitteilung). Es ist anzunehmen, daß auch die beim Lösen mesomerer Nichteletrolyte oder beim Wechsel von deren Lösungsmittel häufig beobachteten und auf Solvatbildung zurückgeföhrten Farbveränderungen in vielen Fällen in der Hauptsache auf elektromeren Verschiebungen beruhen<sup>24)</sup>. Dahn gehören z. B. die in Abschnitt III aufgeführten 2-Aryl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-furane und 6,7-Benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-pyrrole in ihren verschiedenenfarbigen Lösungen.

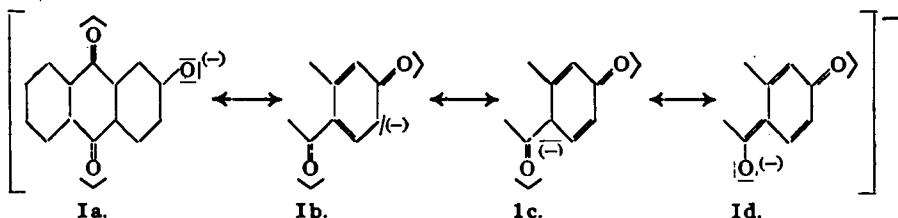
Das Auftreten einer mesomeren Verbindung oder mesomerer Anionen oder Kationen in verschiedenen Formen bezeichnen wir als „Elektrotropie“, die verschiedenen Formen als „elektrotrope“ Formen und belassen der Bezeichnung „Elektromerie“ ihre bisherige Bedeutung (Verschiebung der Elektronenketten), obwohl die Vertauschung dieser Bezeichnungen den Wortbedeutungen besser entsprechen würde.

#### 6) Bezeichnung und Formulierung der elektrotropen Formen.

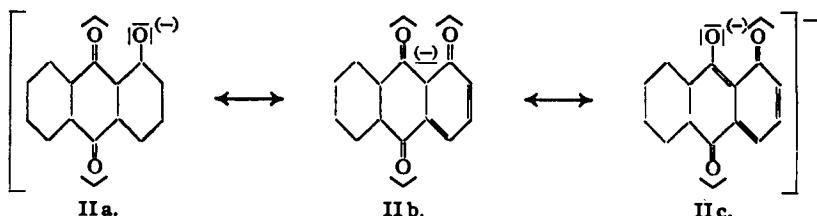
Durch das Auftreten und den Nachweis verschiedener elektrotroper Formen erhält die bisher zumeist für gegenstandslos gehaltene Frage nach der besonderen Elektronenanordnung mesomerer Verbindungen aktuelle Bedeutung. Es ist die Frage nach der Struktur und Formulierung einer elektro-

tropen Form. Ihre Elektronenanordnung wird im allgemeinen entweder mehr in der Nähe der durch äußere Grenzformeln (z. B. Ia und Id) ausgedrückten Lagen oder mehr in der Nähe einer den Durchgangsformeln (z. B. Ib und Ic) entsprechenden Anordnung gelegen sein, und die Aufgabe besteht darin, festzustellen, z. B. durch Farbenvergleich mit verwandten Verbindungen von unveränderlicher benzoider oder chinoider Konstitution, welche Formel dem Zwischenzustand am nächsten kommt. Durch solche Näherungsformeln werden dann die elektrotropen Formen angenähert wiedergegeben sein.

Wir wählen als Beispiele die Anionen des 1- und 2-Oxy-anthrachinons, die nicht nur in den Salzen mit verschiedenen Kationen, sondern auch mit dem gleichen Kation in verschiedenen Formen mit charakteristischen Farben auftreten. Das Ammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons ist, wie wir gesehen haben, in festem Zustand orangefarben, in flüssigem Ammoniak violett. Methyl- und Dimethylammoniumsalz scheiden sich aus violettroten Lösungen rosafarben aus. Die Salze des 2-Oxy-anthrachinons mit anderen primären und sekundären Aminen sind fest und in Lösung von rotem bis orangefarbenem Grundton, die Salze mit Trialkylaminen gelb bis orangefarben, das Pyridiniumsalz ist gelb. Der mesomere Spielraum des Anions dieser Salze kann in seiner Begrenzung durch die einigermaßen willkürlich gewählten benzoiden, carbeniatischen und chinoiden<sup>25)</sup> Grenz- und Durchgangsformeln Ia bis Id und ihre näheren mesomeren Varianten wiedergegeben werden.



Zu diesen Grenz- und Durchgangsformeln lassen sich die verschiedenfarbigen Anionen in eindeutige Beziehung bringen. Ein gleiches gilt für das Anion der Salze des 1-Oxy-anthrachinons und seine Grenz- und Durchgangsformeln IIa, IIb, IIc.



Die benzoiden Grenzformeln Ia und IIa stimmen in der Elektronenanordnung mit der Formel des konstitutionell unveränderlichen, zweifellos benzoiden Alizarin-äthylenäthers  $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OCH_2)_2$  von G. Kränzlein<sup>26)</sup> überein, die chinoiden Grenzformeln Id und IIc, die erste abgesehen von dem Unter-

<sup>25)</sup> Höchster Farbwerke, Dtsch. Reichs-Pat. 280975 (C. 1915 I, 31; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 12, 433).

schied von *ortho*- und *para*-chinoid mit den Formeln der 2-Oxy-6,7-benzoylen-[ $\beta,\beta'$ -benzofurane] (XX), der 2-Aryl-6,7-benzoylen-[ $\beta,\beta'$ -benzo-furane] und der 6,7-Benzoylen-[ $\beta,\beta'$ -benzo-pyrrole] (XVIIIa u. XIXa, S. 1157). Andererseits stimmen das orangegelbe feste Ammoniumsalz und das gelbe Pyridiniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons und das orangefarbene Methylammoniumsalz des 1-Oxy-anthrachinons im Grundton der Farbe mit dem gelben Alizarinäthylenäther, die violette Lösung des orangegelben Ammoniumsalzes in flüssigem Ammoniak und die rotvioletten bis violettrotten Salze und Salzlösungen des 1- und 2-Oxy-anthrachinons im Grundton der Farbe mit den genannten blauen bis violetten Furanen und Pyrrolen überein. Daraus ist zu schließen, daß in den gelben bis orangefarbenen Salzen bzw. deren Anionen eine annähernd benzoide, in den violetten Formen der Salze und Salzlösungen eine annähernd chinoide Elektronenanordnung vorhanden ist. Die roten Salze entsprechen dann annähernd den Durchgangsformeln I b, I c und II b, die einen Methylkohlenstoff mit vollkommenem Oktett, einem einsamen Elektronenpaar und einer negativen Ladung aufweisen, und sind Carbeniate.

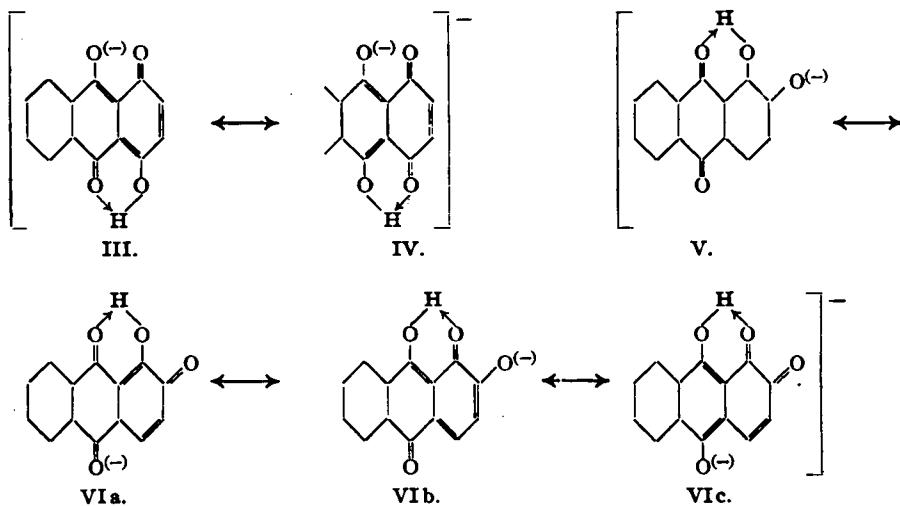
Vorstehende, durch die Formeln I a bis I d und II a bis II c zum Ausdruck gebrachte Annahme darf man unbedenklich verallgemeinern. Wir bezeichnen im folgenden die elektrotropen Formen nach der Elektronenanordnung der ihnen am nächsten kommenden Grenzformel und setzen vor die Bezeichnung das Präfix *el.* (= elektrotrop), das diese als nur angenähert zutreffend kennzeichnen soll. Die Salze der Oxyanthrachinone von gelbem bis orangefarbenem Grundton und ihre Anionen sind demnach *el.*-benzoid, die Salze von violettem bis blauem Grundton *el.*-chinoid, die Salze von rotem Grundton sind *el.*-carbenatisch oder *el.*-Carbeniate. Bei der Formulierung elektrotroper Formen benutzen wir, wo die Angabe von zwei oder mehr Grenzformeln angezeigt erscheint, das dem Eistertschen Mesomeriezeichen  $\longleftrightarrow$  nachgebildete Zeichen  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$ , worin die Doppelpitze nach der dem Zustand der elektrotropen Form am nächsten kommenden Grenzformel gerichtet ist<sup>26)</sup>.

Beispiele: 1) Orangefarbenes festes Ammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons ist zu formulieren als I a  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  I d, zu bezeichnen als „*el.*-benzoid“; 2) die elektrotrope Form seiner violetten Lösung in flüssigem Ammoniak ist zu formulieren als I a  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  I d, zu bezeichnen als „*el.*-chinoid“; 3) das Propylammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons in der roten Lösung in Propylamin (Tafel 1) ist zu formulieren I a  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  I b  $\leftrightarrow$  I c  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  I d, zu bezeichnen als „*el.*-carbenatisch“ oder „*el.*-Carbeniat“.

Für die Anionen der violetten Salze des 1- und 2-Oxy-anthrachinons kommt bei Beschränkung auf die Hauptgrenzformeln nur je eine chinoide Näherungsformel in Frage; 1-Oxy-anthrachinon ist in seinen violetten Salzen elektrotrop, also angenähert *ortho*-chinoid, entsprechend Näherungsformel II c und zu formulieren II a  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  II c. 2-Oxy-anthrachinon ist in seinen violetten Salzen *el.-para*-chinoid (I a  $\longleftrightarrow\!\!\!\rightarrow$  I d). Bei den Salzen des Chinizarins sind die Mesomerie-Verhältnisse schon recht verwickelt. Die primären, violetten und blauen Salze sind zweifellos *el.*-chinoid. Da aber der durch Wasserstoff geschlossene Komplexring an sich schon mesomer ist, haben wir mehrere chinoide Hauptgrenzformeln, z. B. III und IV, und keine Anhaltspunkte, ob eine von ihnen als Näherungsformel zu bevorzugen ist. Die Zahl der möglichen carbenatischen Formeln ist auch beim Chinizarin erheblich, weshalb wir hier und weiterhin auf die Anführung solcher verzichten.

<sup>26)</sup> Über ein ähnliches Zeichen und seine Bedeutung siehe bei C. Naegeli, Grundriß der Organ. Chemie, Verlag Georg Thieme, Leipzig 1938, S. 92.

Noch verwickelter liegen die Dinge schon bei den primären Salzen des Alizarins, selbst wenn man von Formeln mit inneren Komplexringen in Stellung 1.2 von der Art der inneren Brenzcatechinkomplexe und ihrer mesomeren Varianten (siehe Formeln VII—IX, S. 1150, und XXIII—XXVI, S. 1159) absieht. Das Anion des orangegelben primären Pyridinium-alizarats ist gleich dem konstitutiv unveränderlichen Alizarin-äthylenäther<sup>25)</sup> zweifellos *el.-benzoid* und entspricht der Näherungsformel V. Das Anion des primären violetten Ammonium-alizarats ist zweifellos *el.-chinoid*. Aber wir haben drei chinoiden Hauptgrenzformeln (VIa  $\leftrightarrow$  VIb  $\leftrightarrow$  VIc),



ohne entscheiden zu können, ob eine von ihnen als Näherungsformel den Vorzug verdient. Da 1-Oxy-anthrachinon von gasförmigem Ammoniak nicht angegriffen, der Komplexring in Stellung 1.9 also nicht geöffnet wird, ist anzunehmen, daß dieser Ring auch in dem mit gasförmigem Ammoniak entstehenden violetten primären Ammonium-alizarat wie im orangegelben *prim.* Pyridinium-alizarat unberührt ist. Dieser Forderung werden aber alle drei chinoiden Formeln gerecht.

Zwischen den Farben der Lösungen der Salze in ihren basischen Komponenten und der Natur dieser Komponenten besteht ein enger Zusammenhang. Die Lösungen in Pyridin und Trialkylaminen sind gelb bis orangefarben, entsprechen somit in der Elektronenanordnung der Anionen angenähert den benzoiden Grenzformeln. In sekundären und primären Aminen und in Ammoniak ist die Lösungsfarbe im allgemeinen mit zunehmender Zahl der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in zunehmendem Maße nach Rot und darüber hinaus nach Violett verschoben, das Elektronensystem somit im allgemeinen nach den Carbeniatformeln und weiter nach der Seite der chinoiden Formeln. Ähnliches wie für die Lösungsmittel gilt für die Kationen in den festen Salzen. Wir kommen auf diese Erscheinung in Abschnitt 11 zurück.

Wie im vorhergehenden, so muß auch im folgenden für Formulierungen unter den möglichen Grenz- und Durchgangsformeln eine geeignete, immerhin mit einer gewissen Willkür behaftete Auswahl getroffen werden.

7) Umwandlung der el.-benzoiden Formen des *prim.* Pyridinium-alizarats von gelbem Grundton über el.-carbeniatische Formen von rotem Grundton in el.-chinoide Formen von violettem Grundton.

Wenn man eine verdünnte orangegelbe<sup>27)</sup> Lösung von Alizarin in Pyridin (0.1 g Alizarin, 10 ccm Pyridin) mit Wasser versetzt, so wird sie unter stetig zunehmender Vertiefung der Farbe über dunkelrot (etwa 10 g Wasser) rein und sattviolettt (etwa 35 g Wasser). Die violette Farbe ist hitzebeständig. Durch Zusatz von viel Pyridin wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Während aus der konzentrierten orangefarbenen Lösung nach P. Pfeiffer das orangefarbene primäre Pyridiniumsalz krystallisiert, kann aus der violetten Lösung ein festes violettes Salz nicht erhalten werden. Aus einer konzentrierten heißen, sattvioletten Lösung des orangefarbenen Salzes in einer Mischung von 1 Vol. Pyridin u. 3.5 Vol. Wasser scheidet sich beim Erkalten reines Alizarin aus. Es ist im Grunde dieselbe Erscheinung wie beim orangefarbenen Ammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons, das von verflüssigtem Ammoniak violett gelöst, beim Einengen der Lösung aber als orangefarbenes Salz wieder ausgeschieden wird, nur daß sich im Falle des Pyridinium-alizarats an Stelle des orangefarbenen Salzes das aus diesem durch Hydrolyse gebildete freie Alizarin ausscheidet. Es ist aber noch unter Beweis zu stellen, ob in der violetten Lösung wirklich ein violettes primäres Pyridinium-alizarat enthalten ist.

Das orangefarbene Pyridinium-alizarat ist, wie wir gesehen haben, wie alle Salze der Oxyanthrachinone mit Ammoniak und Aminen heteropolar. Es wird also bei dem Farbwechsel von Orange in Violett keine homöopolare Verbindung in ein heteropolares Salz verwandelt. Angesichts dieser Sachlage anzunehmen, daß das Wasser hier eine dissoziierende Rolle spielt, wäre um so weniger angezeigt, als es, wie oben (Abschn. 4) gezeigt worden ist, beim 2-Oxy-anthrachinon den umgekehrten Farbwechsel bewirkt, in dem es dessen violette Lösung in wasserfreiem Ammoniak in die orangegelbe Lösung des orangefarbenen Ammoniumsalzes verwandelt.

Die rote Durchgangsfarbe und violette Endfarbe der wäßrig-pyridinischen Lösung von Alizarin entsprechen durchaus den roten und violetten Farben der in Tafel 1 aufgeführten zahlreichen festen primären Salze. Es ist von vornherein unwahrscheinlich, daß z. B. die violette Endfarbe eine andere Ursache haben sollte, als die violette Farbe des festen *prim.* Ammonium-alizarats, des festen *prim.* Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropyl-ammonium-alizarats, der festen violetten bis blauen primären Salze des Chinizarins und Purpurins oder als die violette Farbe des festen Ammoniumsalzes des 1-Oxy-anthrachinons, eine andere Ursache ferner als die violette Farbe der Lösungen der orangefarbenen (primären) Salze des 1-Oxy- und 2-Oxy-anthrachinons in ihren basischen Komponenten.

Daß der Farbwechsel eine reine, von keiner strukturellen Änderung begleitete, hydratische Solvatationserscheinung sei, ist deshalb höchst unwahrscheinlich, weil die violette Lösung beim Kochen, wobei wenigstens ein Teil der solvatisierten Moleküle dissoziieren müßte, ihre Farbe nicht verändert.

Mit Rücksicht darauf, daß Alizarin mit flüssigem Ammoniak und Methylamin unter Öffnung des Komplexringes violette sekundäre Salze bildet, könnte angenommen werden, daß der Farbumschlag von Gelb in Violett

<sup>27)</sup> Ob rein gelb oder orangefarben hängt von der Konzentration der Lösung ab.

bei Zugabe von Wasser zur pyridinischen Lösung durch Öffnung des Komplexringes durch das Wasser oder das darin enthaltene Pyridiniumhydroxyd und Bildung eines sekundären Pyridinium-alizarats bedingt sei. Eine solche Annahme müßte von vornherein starken Zweifeln begegnen. Die zweite Dissoziationskonstante des Alizarins ( $\alpha$ -OH) ist sehr klein und beträgt nur  $1.1 \times 10^{-12}$ <sup>4)</sup>, die Konstante der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation des Pyridiniumhydroxyds nur  $2.3 \times 10^{-9}$ . Das sekundäre Pyridiniumsalz würde daher durch so viel Wasser, als für den Höhepunkt der Farberscheinung benötigt wird, nämlich 3.5 Tle. H<sub>2</sub>O : 1 Tl. Pyridin, hydrolytisch höchstwahrscheinlich vollkommen zerlegt werden. Wenn die Annahme eines sekundären Salzes zuträfe, dann wäre außerdem zu erwarten, daß auch die gelbe Pyridin-Lösung des Chinizarins (1,4-Dioxy-anthrachinon), das zwei Komplexringe von der Art des Alizarins in *peri*-Stellung enthält und infolge dessen mit trocknem Pyridin kein Salz gibt<sup>2)</sup>, durch Wasser infolge Öffnung eines dieser Ringe violett oder blau würde, weil Chinizarin mit Ammoniak und Aminen nur violette bis blaue primäre und sekundäre Salze gibt. Die gelbe Lösung des Chinizarins<sup>28)</sup> in Pyridin wird aber durch Wasser nur dunkelorangegelb. Daß es sich nicht um die Bildung eines sekundären Pyridinium-alizarats handelt, ergibt sich weiterhin aus der vollkommenen Analogie des Alizarins mit Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton. Das Lacton gibt mit trocknem Pyridin ein rotes primäres Salz, dessen rote Lösung in Pyridin durch Wasser blau wird. Durch Pyridin wird das Rot wieder hergestellt (siehe die übernächste Mitteilung). Das Lacton ist eine einbasische Säure, auch die blaue Lösung kann nur ein primäres Salz enthalten. Bei längerem Verweilen in Pyridin + H<sub>2</sub>O wird es allerdings zu Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) hydrolysiert. Die Salze dieser mehrbasischen Säure sind aber durchweg rot. Schließlich würde die Annahme eines sekundären, violetten Pyridinium-alizarats in der wäßrigen Pyridin-Lösung bedeuten, daß in den rein roten Durchgangslösungen mit weniger Wasser Gemische von gelbem primären und violettem sekundären Salz enthalten seien. Ein reines Rot als Mischfarbe von Gelb und Violett ist aber wenig wahrscheinlich. Ähnliches würde für die durch frühere Betrachtungen schon ausgeschaltete Annahme gelten, daß die roten Lösungen Mischungen von homöopolaren und heteropolaren gelben und violetten Salzen enthalten.

Nach alledem muß man annehmen, daß der Farbumschlag von Gelb über Rot in Violett beim Versetzen der Lösung des Alizarins in Pyridin mit Wasser durch eine Verschiebung der Elektronensysteme der *el.*-benzoiden Formen der einwertigen Anionen über die Elektronensysteme von *el.*-Carbeniat-Formen (Formeln entsprechend I b und I c) in solche der *el.*-chinoiden Formen verursacht wird (V  $\longleftrightarrow$  VI), das pyridinhaltige Wasser also in gleicher Weise verlagernd auf die Elektronensysteme der mesomeren Anionen wirkt, wie Ammoniak und Amine mit *N*-gebundenen Wasserstoffatomen. Weiteres darüber siehe in Abschnitt 11 (S. 1151).

Neben den verschiedenen *el.*-chinoiden Formen des einwertigen Anions des Alizarins von violetter Grundfarbe tritt wahrscheinlich als Träger der

<sup>28)</sup> Das für den Versuch benutzte Chinizarin war, durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum bei 125° von Alizarin vollkommen befreit, von der I. G. Farben-industrie A.-G., Werk Ludwigshafen, durch die freundliche Vermittlung von Hrn. Direktor K. Holdermann zur Verfügung gestellt.

violetten Farbe der Lösung von Alizarin in Pyridin + Wasser die durch Hydrolyse entstandene, nicht faßbare chinoide Form des freien, nicht dissoziierten Alizarins auf, die, abgesehen von dem Hydrolysengleichgewicht, mit ihrem beim Erkalten sich ausscheidenden gelben, benzoiden Isomeren im Gleichgewicht steht. Weiteres hierüber siehe in Abschnitt 11.

### 8) Verhalten von Alizarin und Chinizarin gegen Trialkylamine bei Zugabe von Wasser.

Dieselben Farbumschlag von Orangegelb in Violett, wie die Lösung des Alizarins in Pyridin bei Zusatz von Wasser, zeigen seine orangefarbenen Lösungen in Trimethyl-, Triäthyl- und Tripropylamin. In diesen drei Fällen dürfte aber der Komplexring durch seine Öffnung unter Bildung sekundärer Salze an der Reaktion beteiligt sein, denn auch die orangefarbenen Lösungen des Chinizarins in Triäthyl- und Tripropylamin (mit Trimethylamin wurde hier kein Versuch angestellt) werden durch Wasser violett (Tafel 2). Es geht daraus hervor, daß die Komplexringe des Alizarins und Chinizarins zwar dem vereinten Angriff des sehr schwach basischen Pyridins ( $k = 2.3 \times 10^{-9}$ ) und des Wassers als starken Dielektrikums ( $DE = 80$ ) gewachsen sind, daß sie aber dem vereinten Angriff der verhältnismäßig stark basischen Trialkylamine ( $k$  für Triäthylamin =  $5.65 \times 10^{-4}$ , für Tripropylamin =  $5.5 \times 10^{-4}$ ) und des Wassers nachgeben. In allen Fällen kann aber in den Lösungen nur wenig durch Öffnen des Komplexringes entstandenes Salz enthalten sein. Wir können das u. a. aus folgenden Beobachtungen schließen. Eine Lösung von Chinizarin in siedendem Methyläthylketon wird auf Zusatz von Triäthylamin dunkelorangerot, auf Zusatz von Piperidin tief violettblau. In beiden Fällen krystallisiert aber beim Erkalten reines Chinizarin.

### 9) Verhalten des Hystazarins gegen Amine mit und ohne Wasser.

Hystazarin gibt in Pyridin nach P. Pfeiffer wie Alizarin nur ein primäres (gelbes) Pyridiniumsalz. Die gelbe Lösung dieses Salzes in Pyridin wird, wie wir festgestellt haben, bei Zusatz von Wasser violettrot (in dünner Schicht). Daraus sind zwei Schlüsse zu ziehen. Aus der Bildung nur eines primären Pyridiniumsalzes ist erstens zu schließen, daß auch im Hystazarin der eine Hydroxylwasserstoff in einem inneren Komplexring gebunden ist, wie im Alizarin, aber nicht wie dort in einem sechsgliedrigen, sondern fünfgliedrigen Komplexring gemäß Formel VII, wie er in den inneren Komplexen des Brenzcatechins (Formeln XXIII a u. b, S. 1159) und den trializarin-ferrisauren Salzen vorliegt<sup>29)</sup>. Das gelbe primäre Pyridiniumsalz des Hystazarins wäre somit, und da es zweifellos *el.-benzoid* ist, durch die Symbole VIII  $\longleftrightarrow$  IX wiederzugeben. Aus dem Farbwechsel von Gelb in Violettrot beim Versetzen der pyridinischen Lösung mit Wasser ist zweitens zu schließen, daß wie beim Alizarin auch hier die Elektronensysteme der *el.-benzoiden* Formen in Richtung auf *el.-carbeniatische* Durchgangsformen (zwischen VIII und IX, analog Ib und Ic) und *el.-chinoide* Grenzformen (VIII  $\longleftrightarrow$  IX) verlagert werden.

<sup>29)</sup> Der Komplexring des Hystazarins ist wahrscheinlich von geringerer Festigkeit als der des Alizarins. Das entspricht auch der Tatsache, daß es leichter diacetylierbar und dimethylierbar ist als Alizarin.

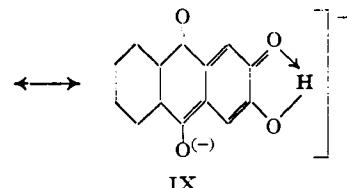
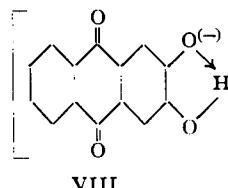
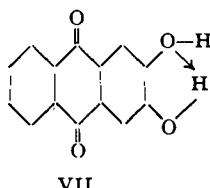
Tafel 2.  
Lösungsfarben der Oxyanthrachinone in Aminen, Aceton und Alkohol vor und nach Zusatz von Wasser.  
Abkürzungen: d = dunkel, violst. = violettblau.

Oxyanthrachinon	$\text{OH}_2\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$	Piperidin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNH}$	Pyridin	Aceton	Alkohol absolut
1-Oxy-	kalt	rot-orange rot-orange	orange rot-orange	rot	rot-violet. rot	rot-orange rot-orange	rot	gelb	—	gelb	gelb
	heiß + $\text{H}_2\text{O}$	rot-orange rot-orange	orange rot-orange	rot	violet. rot	rot-orange rot-orange	rot	gelb	—	gelb	gelb
2-Oxy-	kalt	rot-violet. rot	rot-orange rot-orange	rot	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	rot	orange-gelb orange-gelb	—	orange-gelb orange-gelb	gelb
	heiß + $\text{H}_2\text{O}$	rot-violet. rot	rot-orange rot-orange	rot	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	rot	orange-gelb orange-gelb	—	orange-gelb orange-gelb	gelb
1,2-Dioxy- (Alizarin)	kalt	blau	violett	violett	violett	violett	violett	braun	orange-gelb orange-gelb	gelb	gelb
	heiß + $\text{H}_2\text{O}$	blau	blau	violett	orange-red violett	orange-red violett	bläul. rot	orange orange	orange-gelb orange-gelb	gelb	gelb
1,4-Dioxy- (Xanthopurpurin)	kalt	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	orange-gelb orange-gelb	gelb
	heiß + $\text{H}_2\text{O}$	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	orange-red orange-red	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	rot-orange rot-orange	orange-gelb orange-gelb	gelb
1,4-Dioxy- (Chinizarin)	kalt	violett-blaust. violett-blaust.	blaust.- blaust.-	rot-violett rot-violett	violet. violet	violet. rot	violet. rot	braunl. gelb	orange orange	orange-gelb orange-gelb	gelb
	heiß + $\text{H}_2\text{O}$	violett violett	blaust.- blaust.-	rot-violett rot-violett	violet. violet	violet. rot	satt-rot rot	orange orange	orange orange	orange-gelb orange-gelb	dunkel-gelb

1.5-Dioxy- (Anthraufin)	kalt	rosa	violett- rot violett- rot violett- orange	braun- braun- gelb- violett- braun	violist- rot rot violett- rot orange	orange- rot rot orange	violett- rot rot orange	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
	heiß	rosa	violett- rot violett- rot violett- orange	braun- braun- gelb- violett- braun	violist- rot rot violett- rot orange	orange- rot rot orange	grau- grün- grün- grün- blau	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
2.3-Dioxy- (Hystazarin)	kalt	violett	violett- rot violett- rot violett- grün	rot braun- braun- blau- grün	violist- rot rot- orange blau- grün	braun- violett- rot orange	grau- grün- grün- grün- blau	—	orange- gelb	gelb	gelb	gelb
	heiß	violett	violett- rot violett- rot violett- grün	rot braun- braun- blau- grün	violist- rot rot- orange blau- grün	braun- violett- rot orange	grau- grün- grün- grün- blau	gelb	—	gelb	gelb	gelb
2.6-Dioxy- (Anthraflavin)	kalt	rot- orange	rot- orange	orange- gelb	orange	gelb	orange- gelb	hell- gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
	heiß	rot- orange	rot- orange	rot- orange	rot- orange	rot- orange	orange- gelb	hell- gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
1.2.4-Trioxo- (Purpurin)	kalt	dunkel- rot	rot	violett- rot	rot	violist- rot violett- rot dunkel- rot	violett- rot violett- rot dunkel- rot	violett- rot violett- rot dunkel- rot	—	orange- rot	orange	orange
	heiß	dunkel- rot	rot	dunkel- rot	rot	violist- rot violett- rot dunkel- rot	violist- rot violett- rot dunkel- rot	violist- rot violett- rot dunkel- rot	—	orange- rot	orange	orange
1.2.7-Trioxo- (Anthrapurpurin **)	kalt	violett- braun	violett- braun	violett- braun	violett- braun	violett- rot rot- braun	violett- rot rot- braun	braun	braun	braun	braun	braun
	heiß	violett- braun	violett- braun	violett- braun	violett- braun	violett- rot rot- braun	violett- rot rot- braun	braun	braun	braun	braun	braun

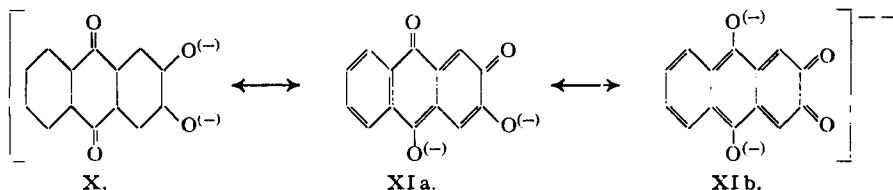
†) Löst sich in wäßrigem leichter als in reinem Aceton.  
 ††) Schon mit wenigen Tropfen Wasser.

\* ) Farbe verstärkt sich noch beim Erhitzen.  
 \*\*) Es diente ein als rein bezeichnetes älteres Sammlungspräparat. Die beobachteten Farbtöne waren trüb.



Während Alizarin mit Piperidin ein primäres, violettes und daher *el.-chinoides* Salz ausscheidet, scheidet Hystazarin in Piperidin ein zwar gleichfalls violettes und daher *el.-chinoides*, aber sekundäres Piperidiniumsalz aus, das der stärkeren bathochromen Verschiebung nach in der Elektronenanordnung der chinoiden Grenzformel XI a des zweiwertigen Anions näher steht, als das primäre Salz in der violettroten wäßr. pyridinischen Lösung der chinoiden Grenzformel IX des einwertigen Anions.

Die violette Lösung des sekundären Salzes des Hystazarins in Piperidin wird durch Wasser grünblau. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei Zusatz von Wasser zu den Lösungen des Hystazarins in anderen Basen-anhydriden. Die violette Lösung in wasserfreiem Methylamin wird mit Wasser wie die in Piperidin grünblau. Die violette Lösung in Äthylamin, die violett-stichig braune Lösung in Dimethylamin, die orangerote Lösung in Diäthylamin und die gelbe Lösung in Triäthylamin werden mit Wasser blaugrün (Tafel 2). Es liegt nahe, diese Erscheinungen, soweit es sich um sekundäre Salze handelt, auf eine weitere Verlagerung der *ortho*-chinoiden Elektronensysteme in Richtung auf *ortho*-chinoiden Grenzlagen ( $\text{XI a} \longleftrightarrow \text{XI b}$ ) zurückzuführen, wobei carbeniatistische Durchgangsformen wieder außer acht gelassen werden mögen.



Ob und wieweit diese Annahmen zutreffen, bleibe einstweilen dahingestellt.

#### 10) Weiteres über das Verhalten der Oxyanthrachinone gegenüber Basen-anhydriden für sich allein und in Verbindung mit Wasser und Alkohol.

Versetzt man die gelben bis orangefarbenen Lösungen der Oxyanthrachinone in Aminen mit Wasser, so tritt, soweit die Farbe nicht über Rot in Violett übergeht, eine nicht unerhebliche Vertiefung nach Dunkelgelb oder Dunkelorange ein (Tafel 2). Die Erscheinung beruht — abgesehen von einer durch Verstärkung der elektrolytischen Dissoziation etwa vorhandenen homöopolaren Salzes (vergl. Abschnitt 4) hervorgerufenen geringfügigen Vertiefung der Farbe — auch hier wahrscheinlich auf einer, nur weniger starken Verschiebung der Elektronensysteme von benzoiden nach carbeniatischen

und chinoiden Formen<sup>30)</sup>). Die Vertiefung der Farbe durch Wasser ist bei den Lösungen in tertiären Aminen stärker als bei den Lösungen in sekundären und primären Aminen, weil diese ja schon für sich allein die Elektronensysteme mehr oder weniger stark in Richtung der roten und violetten Formen verschieben. Auch absoluter Alkohol an Stelle von Wasser kann auf die Amin-Lösungen der Oxyanthrachinone farbvertiefend wirken. Die gelbe verdünnte Pyridin-Lösung des Alizarins wird durch absoluten Alkohol rotgelb. Auch diese Erscheinung führen wir auf die Verschiebung der Elektronenketten in Richtung auf rote und violette elektrotrope Formen zurück und verweisen auf die Ausführungen des folgenden Abschnitts.

Die Beobachtungen finden sich in Tafel 2, deren Aufstellung ich in der Hauptsache der Mitarbeit meines Freundes Dr. Chr. Seer verdanke. Die Angaben beziehen sich zumeist auf verdünnte Lösungen und weichen von denen in Tafel 1, die sich zumeist auf konzentrierte Lösungen beziehen, in einigen Fällen etwas ab, namentlich wenn das eine Mal in dünner, das andere Mal in dicker Schicht beobachtet wurde.

#### 11) Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Lösungsfarben und der Natur der Lösungsmittel?

Wie schon im Abschnitt 4 an einigen Beispielen ausgeführt worden ist, ist ein Zusammenhang zwischen der Farbe der Salzlösungen und der durch die Konstanten der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumhydroxyde<sup>31)</sup> zum Ausdruck gebrachten „Stärke“ der Basenanhdydride nicht zu erkennen. Das gleiche gilt für die Dielektrizitätskonstanten. Dagegen besteht, wie ein Blick in die Tafel 1 zeigt, ein unverkennbarer Zusammenhang der Farbe mit der Zahl der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in dem Sinne, daß die violetten Farben um so häufiger auftreten, je größer die Zahl solcher Wasserstoffatome ist<sup>32)</sup>. Sind solche nicht vorhanden, also bei tertiären Aminen, z. B. Pyridin und Trialkylaminen, so entstehen, ausgenommen bei Purpurin, ausschließlich gelbe oder orangegelbe Lösungen. In Ammoniak dagegen herrschen die violetten Farben vor. 2-Oxy-anthrachinon löst sich in Pyridin und anderen tertiären Aminen gelb bis orange, in sekundären Aminen orange bis violettrot, in primären Aminen rotorange bis rotviolett,

<sup>30)</sup> Versetzt man die gelben bis orangefarbenen Lösungen der Oxyanthrachinone in Aceton mit Wasser, so tritt fast durchweg eine wenn auch nicht erhebliche Vertiefung der Farbe ein. Die Lösungen werden dunkelgelb oder dunkelorangefarben. Auch die alkoholischen Lösungen zeigen, nur weniger stark, diese Erscheinung (Tafel 2). Auch sie ist wahrscheinlich z. Tl. auf Verstärkung der elektrolytischen Dissoziation, z. Tl. auf Verschiebung der Elektronensysteme in der Richtung auf carbeniatische und chinoide Formen zurückzuführen. Da mit zunehmender Verdünnung der acetonischen und alkoholischen Lösungen durch Wasser die Löslichkeit der Oxyanthrachinone rasch absinkt, wird eine stärkere Vertiefung der Farbe nicht erreicht.

<sup>31)</sup> Die Konstanten finden sich in der Tafel der folgenden Mitteilung.

<sup>32)</sup> Einen Zusammenhang zwischen Farbe und Zahl der an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste finden zu wollen, in der Annahme, daß der Stickstoff in seiner Affinität durch Kohlenwasserstoffreste stärker beansprucht werde als durch Wasserstoffatome, damit in seiner Anlagerungsfähigkeit geschwächt werde und seinen Einfluß auf das Zustandekommen der Farbe verliere, würde dem Stärkeverhältnis der Ammoniumbasen widersprechen und nur für Pyridin und ähnliche tertiäre Amine zutreffen können. Aus dem Stärkeverhältnis der Ammoniumbasen geht hervor, daß die Wasserstoff-Ionen-Affinität des Ammoniaks durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle nicht geschwächt, sondern gestärkt wird.

in Ammoniak tiefviolett. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt 1-Oxy-anthrachinon.

Es kann die Frage aufgeworfen werden, ob, wie bei der Verschiebung von stofflichen Gleichgewichten nach dem van't Hoff-Dimrothschen Gesetz<sup>33)</sup>, die Elektronensysteme von mesomeren Verbindungen beim Wechsel des Lösungsmittels unter Bildung von leichter löslichen Konfigurationen verschoben werden. Die mesomeren Anionen stehen, wie unten ausgeführt wird, im Gleichgewicht sowohl mit den benzoiden als auch mit den chinoiden freien, nicht dissoziierten Oxyanthrachinonen, z. B. XIIIa  $\rightleftharpoons$  (XIIa  $\rightleftharpoons$  XIIb)  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  XIIIb, diese also auch miteinander im Gleichgewicht. Das van't Hoff-Dimrothsche Gesetz muß daher auch für diese Isomerenpaare gelten. Dann muß aber der Wechsel des Lösungsmittels auch eine entsprechende Verschiebung der Elektronensysteme der mesomeren Anionen zur Folge haben. Nehmen wir nun an, daß in Pyridin die benzoiden Oxyanthrachinone und ihre Anionen, in wasserfreiem Ammoniak die chinoiden Oxyanthrachinone und ihre Anionen leichter löslich seien, dann wird beim Ersatz des Pyridins durch Ammoniak eine elektromere Verschiebung zugunsten der *el.-chinoiden*, violetten Formen eintreten. Die Annahmen würden damit dem äußeren Befunde entsprechen. Eine Erklärung für die besondere Wirkungsweise der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome würde auf diesem Wege nicht gefunden werden.

Ähnlich wie Ammoniak und Amine mit *N*-gebundenen Wasserstoffatomen wirken, wie wir gesehen haben, Wasser und in geringem Maße auch Alkohol beim Zusatz zu den Lösungen in tertiären Aminen. Ähnliche Erscheinungen lassen auf ähnliche Ursachen schließen. Wasser und Alkohol wirken hiernach durch die *O*-gebundenen Wasserstoffatome.

Die *N*- und *O*-gebundenen Wasserstoffatome müssen an der mit ihrer Zahl zunehmenden Vertiefung der Farbe irgendwie beteiligt sein.

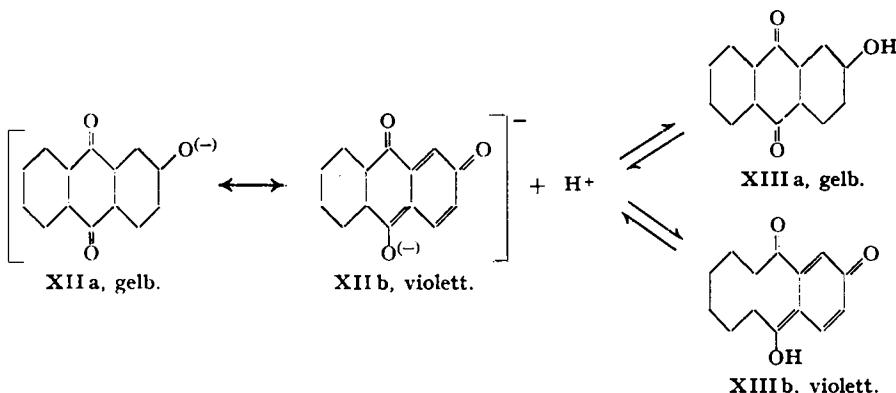
Ihre Reaktionspartner sind in den mesomeren Anionen der Salzlösungen zu suchen, da nur in diesen Lösungen elektromere Verschiebungen mit stärkeren Farbvertiefungen zu finden sind. Enthalten die Lösungen kein oder nur wenig Salz, dann kann keine nennenswerte Farbvertiefung beobachtet werden. Das zeigen die Lösungen der Oxyanthrachinone in aromatischen Aminen mit *N*-gebundenem Wasserstoff, z. B. in Anilin. Diese Lösungen sind nur orangegelb und scheiden, wenn konzentriert, beim Erkalten wieder die freien Oxyanthrachinone aus. Weiteres hierüber findet sich in der folgenden Mitteilung.

a) **Ammonolyse, Aminolyse und Hydrolyse:** Um uns eine Vorstellung über den Reaktionsvorgang zu machen, müssen wir uns erinnern, daß wasserfreies Ammoniak und wasserfreie primäre und sekundäre Amine den elektrischen Strom leiten, also Protonen enthalten und mit dem Wasser vergleichbare, sehr schwache Säuren sind<sup>34)</sup>. Es muß daher, da die Lösungen

<sup>33)</sup> O. Dimroth, A. 377, 127 [1910]; 399, 91 [1913]; 438, 58, 67 [1924].

<sup>34)</sup> Ionenprodukt des flüssigen Ammoniaks bei  $-70^\circ \sim 10^{-22}$ . Daraus berechnet Eigenleitfähigkeit des flüssigen NH<sub>3</sub> bei  $-70^\circ \sim 1.6 \times 10^{-8}$ . K. Fredenhagen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 186, 1 [1930] (C. 1930 I, 1741). Spezifische Leitfähigkeiten bei  $-33.5^\circ$  für reines Äthylamin  $4.6 \times 10^{-8}$ , Dimethylamin  $2.2 \times 10^{-10}$ , Diäthylamin  $2.2 \times 10^{-9}$ . H. McKee Elsey, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2454 [1920] (C. 1921 I, 527). Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen NRH<sup>-</sup> und NR<sub>3</sub><sup>-</sup> sind nicht bekannt, die Ionenprodukte daher nicht berechenbar. Ionenprodukt des Wassers bei  $22^\circ \sim 10^{-14}$  (spezif. Leitfähigkeit  $0.038 \times 10^{-4}$ ).

der Oxyanthrachinone in den Basenanhydriden Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen enthalten, Ammonolyse und Aminolyse<sup>35)</sup> (mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen) und Hydrolyse (mit tertiären Aminen + H<sub>2</sub>O) eintreten unter Bildung der freien Oxyanthrachinone. Da die Elektronensysteme der mesomeren Anionen zwischen benzoiden und chinoiden Grenzlagen spielen können, und die Grenzformeln (XII a, XII b) zugleich Reaktionsformeln sind, werden bei diesen Vorgängen die Protonen des Ammoniaks, der Amino- und des Wassers mit den Anionen sowohl unter Bildung der (bekannten) benzoiden als auch der (nicht faßbaren) chinoiden desmotrop-isomeren Formen der Oxyanthrachinone zusammentreten. Die Isomeren müssen dabei der Menge nach im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Stärke als Säuren entstehen. Die schwächere Säure muß sich mit größerer Geschwindigkeit bilden als die weniger schwache. Die schwächere Säure bzw. deren Anionen werden daher die Richtung bestimmen, in der die Farbe bei zunehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration und zunehmender Aminolyse und Hydrolyse verschoben wird. Da diese Faktoren hier bathochrom wirken, also die chinoiden Formen vermehren, ist zu schließen, daß die chinoiden, enolischen Oxyanthrachinone die schwächeren Säuren sind. Wir formulieren die Vorgänge am Beispiel des 2-Oxy-anthrachinons. Die Lösung dieses Oxyanthrachinons in Pyridin ist gelb und wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak bei Zimmertemperatur orangerot, in Eis-Kochsalz-Mischung violettstichig rot, unterhalb — 33° (Schmp. des Pyridins — 42°, Sdp. des Ammoniaks — 33°) über rote Töne violett, wobei anfänglich ausgeschiedenes orangefarbenes NH<sub>4</sub>-Salz wieder in Lösung geht.



Beim Einleiten von Ammoniak in die gelbe Lösung in Pyridin wird sich das Gleichgewicht in Richtung auf das chinoide, wahrscheinlich violette Oxyanthrachinon (XIIIb) als schwächere Säure stärker verschieben als in Richtung auf das gelbe benzoide Isomere XIIIa. Der Elektronenzug der Protonen

<sup>25</sup> Siehe H. Goldschmidt, A. 351, 108 [1907]. Auf solchen Vorgängen beruht die saure Katalyse in Basenanhydriden. Neue Literatur darüber: H. McKee Elsey, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2454 [1920] (C. 1921 I, 527); T. S. Blair, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 87 [1926]; L. A. Pinck u. C. E. Hilbert, ebenda 56, 490 [1934]; L. L. Fellinger u. L. F. Audrieth, ebenda 60, 579 [1938]; V. F. Balaty, L. L. Fellinger u. L. F. Audrieth, Ind. engin. Chem. 31, 280 [1939] (C. 1939 II, 761); E. C. Franklin, The Nitrogen Compounds, A. C. S. Monograph 68, Verlag Reinhold, New York,

hat sich auf den Sauerstoff in Stellung 10 (XIIa) stärker ausgewirkt als auf den Sauerstoff in Stellung 2 (XIIb). Die Folge davon muß sein, daß die Elektronensysteme der mesomeren Anionen von den benzoiden Lagen nach den carbeniatischen und chinoiden Lagen verlagert werden.

Im Endeffekt laufen also Ammonolyse, Aminolyse und Hydrolyse darauf hinaus, daß die ionogen an Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffe einen mit ihrer Zahl zunehmenden Elektronenzug auf die Sauerstoffe der chinogenen, d. h. zur Erzeugung chinoider Gruppen befähigten, *meso*-Carbonyle ausüben mit dem Erfolg einer Verlagerung der Elektronensysteme der Anionen in der Richtung von *el.*-benzoiden nach *el.*-carbeniatischen und *el.*-chinoiden Formen. Voraussetzung ist, daß diese Verschiebung nicht durch eine größere Löslichkeit der stärker sauren benzoiden Formen ausgeglichen wird. Ein solcher Ausgleich tritt vielleicht beim Ammoniumsalz des 2-Oxy-anthrachinons in wäßrigem Ammoniak ein. Das Salz löst sich in wäßrigem Ammoniak nicht, wie man vermuten sollte, infolge des Elektronenzuges in Richtung auf carbeniatische und chinoide Formen durch das H<sub>3</sub>N und H<sub>2</sub>O violett wie in wasserfreiem Ammoniak, sondern orangefarben.

Nach den vorangehenden Betrachtungen über Ammonolyse, Aminolyse und Hydrolyse sind in den Salzlösungen neben den mesomeren Anionen die freien desmotropisomeren Oxyanthrachinone, also neben den bekannten gelben benzoiden Formen die unbekannten chinoiden, wahrscheinlich violetten Formen enthalten. Weiteres zu dieser Frage findet sich unten in Abschnitt II.

b) Bildung von Addukten?: Zu der gleichen Schlußfolgerung wie unter a) kann man auf folgendem Wege gelangen. Ketone lagern bekanntlich am Sauerstoff Stoffe mit ionogenem Wasserstoff und Metall, Protonen und andere Kationen an<sup>36)</sup>. Ähnliches gilt im besonderen auch für Oxyanthrachinone, wie die Bildung innerer Komplexe zwischen Carbonyl und  $\alpha$ -Hydroxyl sowie die Einwirkung von SnCl<sub>4</sub>, AlBr<sub>3</sub> und Boracetat erkennen lassen. Warum sollen sie also nicht mit ionogen an Stickstoff und Sauerstoff gebundenem Wasserstoff oder mit Protonen unter Bildung der Gruppen >C=O→H<sub>3</sub>N, H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, [H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> usw. zu lockeren Addukten oder deren nicht isolierbaren Vorstufen zusammentreten können? Betrachten wir die Frage wieder an den Anionen der Salzlösungen des 2-Oxy-anthrachinons. Die Addukte der benzoiden Grenzform XIIa (Addition an das chinogene Carbonyl in Stellung 10) würden bei geeignetem Zerfall unter Mitwirkung der Kationen — z. B.

(—)  
 $[R^{II}]>C-O\rightarrow H_3N^- + [NH_4]^+ = R^{III}\geqslant C-OH + 2NH_3$  — in die chinoide Form XIIIb des Oxyanthrachinons, die Addukte der chinoiden Grenzform XIIB (Addition an das chinoide Carbonyl in Stellung 2) bei entsprechendem Zerfall in die benzoide Form XIIIa des Oxyanthrachinons übergehen können. Echte Chinone scheinen aber nach den Ausführungen von R. Wizinger<sup>37)</sup> die Additionsfähigkeit der Carbonylsauerstoffe für ionogen gebundenen Wasserstoff und Protonen weitgehend eingebüßt zu haben. Wenn ein solcher Fall hier vorliegt, dann muß auch hier der Elektronenzug auf die benzoiden Anionen XIIa überwiegen mit dem Erfolg der Verschiebung des Gleichgewichts der isomeren freien Oxyanthrachinone und damit auch einer Verlagerung der Elektronensysteme der mesomeren Anionen nach der chinoiden Seite.

<sup>36)</sup> Vergl. E. Müller, Neuere Anschauungen der Organ. Chemie, Verlag J. Springer, Berlin 1940, S. 135.

<sup>37)</sup> Organ. Farbstoffe, Berlin u. Bonn 1933, S. 58.

Die heteronuclearen Dioxyanthrachinone (1.5- und 2.6-Dioxy-) bilden abweichend von den isonuclearen Dioxyanthrachinonen (Alizarin, Chinizarin, Hystazarin), wie früher (Abschnitt I, 2) mitgeteilt, keine tieffarbigen (violetten oder blauen) Salzlösungen. Ob der Elektronenzug durch die Protonen nach a) oder b) hier für elektromere Verschiebungen über die roten el.-carbeniatischen Formen hinaus nicht ausreicht, oder ob diese Verschiebungen durch eine größere Löslichkeit der el.-benzoiden Formen zum Teil ausgeglichen werden, bleibe dahingestellt.

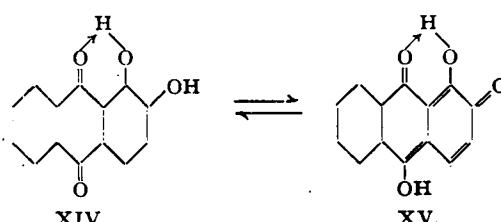
c) Verhalten der tertiären Amine. Wasserfreie tertiäre Amine enthalten keine Protonen und leiten den elektrischen Strom nicht. In ihrem Schoß treten daher keine bathochromen elektromeren Verschiebungen ein. Das ist erst bei Zusatz von Wasser oder primären und sekundären Aminen oder Einleiten von Ammoniak der Fall. Tertiäre Amine begünstigen durch dieses passive Verhalten die an sich stabileren gelben el.-benzoiden Formen.

## 12) Zusammenhang zwischen der Farbe der festen Salze und der Natur der Kationen.

Die festen Salze zeigen im allgemeinen bei zumeist nur geringer hypsochromer Verschiebung die gleiche Grundfarbe wie die Lösungen in ihren basischen Komponenten (Beispiele für stärkere Verschiebungen wurden schon angeführt). Es liegt die Tatsache vor, daß Salze mit dem gleichen farbigen mesomeren Anion und verschiedenen farblosen Kationen auch in krystallisiertem Zustand in bezug auf das Anion in verschiedenfarbigen elektrotropen Formen auftreten können. Die Kationen haben in den festen Salzen also einen ähnlichen, mit der Zahl der ionogen an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zunehmenden Einfluß auf das Zustandekommen der Farbe wie die Basenanhydride bzw. deren Protonen in den Salzlösungen, eine Erscheinung, die mit einer Orientierung bestimmter Atome des Anions gegenüber solchen des Kations im Krystall erklärt werden muß.

## II) Zur Frage des Auftretens chinoider Formen von freien Oxyanthrachinonen.

Es ist früher (Abschnitt I, 7) angenommen worden, daß die violette Lösung von Alizarin in Pyridin + Wasser (1 Tl. Pyridin : 3.5 Tln.  $H_2O$ ), aus der reines Alizarin krystallisiert, das el.-chinoide prim. Pyridinium-alizarat enthalte. Die Lösung verändert die Farbe beim Kochen nicht. Es ist daher auch denkbar, daß von diesem Salz einer sehr schwachen Säure mit einer sehr schwachen Base ( $k_1$  für Alizarin =  $6.6 \times 10^{-9}$ ,  $k$  für Pyridin in Wasser =  $2.3 \times 10^{-8}$ ) in der Lösung infolge der hydrolytischen, und erst recht beim Kochen infolge der thermischen Dissoziation nur noch wenig vorhanden ist. Die violette Farbe würde dann in der Hauptsache zurückzuführen sein auf



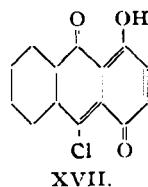
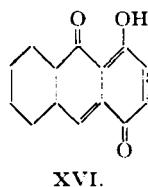
die neben der gelben benzoiden Form XIV im Lösungsgleichgewicht annehmende chinoide Form XV des freien Alizarins, oder ein anderes chinoides Isomeres, z. B. ein solches mit dem Komplexring in Stellung 1.2.

Auch die in Abschnitt I, 11 entwickelte Auffassung über den Zusammenhang der Lösungsfarbe mit der Natur der Lösungsmittel legt eine solche Annahme nahe.

Zur Frage des Auftretens solcher chinoider Formen von freien Oxyanthrachinonen sei weiterhin folgendes angeführt. Einige höherhydroxylierte Oxyanthrachinone treten auch in festem Zustand in tieffarbigen Formen auf: 1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarinpentacyanin) und 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau) sind blau. Es liegt nahe, in diesen Verbindungen chinoide Formen anzunehmen. Die Häufung der Hydroxyle macht diese Oxyanthrachinone zu verhältnismäßig starken Säuren, so daß sich Ionengitter im Krystall ausbilden können. Wie nach unserer Annahme (Abschnitt I, 11) in den Ionengittern der festen violetten *el.-chinoiden* Ammoniumsalze der Oxyanthrachinone Anionen und Kationen sich so zueinander orientiert haben, daß die ionogen gebundenen Wasserstoffatome der Kationen einen Elektronenzug auf die anionischen Carbonylsauerstoffatome in *meso*-Stellung ausüben können, so könnten in den Ionengittern der hochhydroxylierten, violetten, freien Oxyanthrachinone die Anionen sich so zu den Protonen orientiert haben, daß diese einen Elektronenzug auf die *meso*-ständigen Carbonylsauerstoffatome ausüben, auch hier mit dem Erfolge einer elektromeren Verschiebung in der Richtung auf die chinoiden Systeme. Die Dinge würden danach ähnlich liegen wie bei dem sowohl in Lösung als auch in festem Zustande blauen Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)-monolacton der übernächsten Mitteilung.

### III) Strukturanaloge der *el.-chinoiden* Salze.

Die den violetten Salzen zugrunde liegenden chinoiden Oxyanthrachinone sind Vertreter einer noch wenig zahlreichen Klasse von Verbindungen. Ersetzt man das *meso*-ständige Hydroxyl z. B. des chinoiden Chinizarins (entsprechend Formel III des *el.-chinoiden* einwertigen Chinizarin-Anions) durch Wasserstoff oder Chlor, was eine Aufhellung der Farbe zur Folge haben wird, so gelangt man zu bekannten Verbindungen, nämlich 1-Oxy-anthrachinon-(4.9)<sup>38</sup>) (XVI) und 1-Oxy-10-chlor-anthrachinon-(4.9)<sup>39</sup>) (XVII). Beide Verbindungen sind rot<sup>40</sup>).

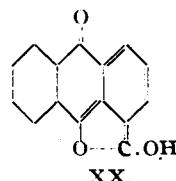
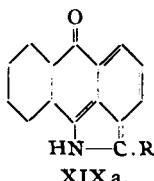
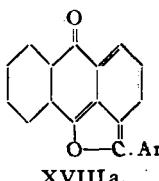


<sup>38</sup>) K. Zahn, B. 67, 2068, 2073 [1934].

<sup>39</sup>) A. Green, Journ. chem. Soc. London 1926, 1428 (C. 1926 II, 1417); H. Waldmann, A. 527, 190 [1937].

<sup>40</sup>) Die Verbindungen lösen sich violett bzw. blau in Natronlauge unter Zersetzung. Die Verbindung XVII geht dabei über in Chinizarin (durch Essigsäureanhydrid in Diacetylchinizarin); die alkalische Lösung von XVI wird beim Erhitzen oder Durchschütteln mit Luft schmutzig-braun.

Weiterhin gehören in diese Klasse von Verbindungen die 2-Aryl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-furane<sup>41)</sup> (XVIIIa) und 6,7-Benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-pyrrole<sup>42)</sup> (XIXa), in denen die Enolreste in *meso*-Stellung der chinoiden Oxyanthrachinone in einem Furan- bzw. Pyrrolring aufgegangen sind. Diese Verbindungen sind violettrot bis violett<sup>43)</sup>.



Eine diesen zwei Verbindungstypen nahe stehende Sondergruppe bilden die Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäurelactone in ihren tieffarbigen Formen. Ähnlich den Oxyanthrachinonen bzw. deren Salzen treten sie, und zwar sowohl in freier Form als auch in Form ihrer Salze, in verschiedenfarbigen Reihen auf, nämlich in einer roten lactoiden und einer violetten bis blauen furoiden Reihe. Die Vertreter der blauen Reihe entsprechen, wie in der übernächsten Mitteilung gezeigt wird, der Formel XX und sind danach 2-Oxy-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-furane bzw. deren *el.*-furoide Salze. Die festen, wasserfreien Pyridiniumsalze sind hier in beiden Reihen bekannt.

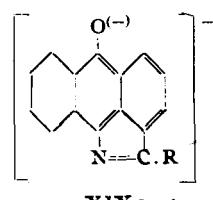
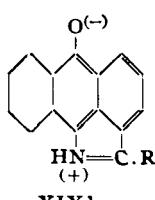
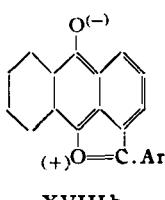
#### IV) Über die inneren Metall-Komplexsalze der Oxyanthrachinone.

Beizenziehende Farbstoffe sind nach A. Werner<sup>44)</sup> konstitutionell dadurch gekennzeichnet, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metall-Komplexsalz entstehen kann. Bei

<sup>41)</sup> R. Scholl u. J. Donat, B. **66**, 514 [1933]; R. Scholl u. S. Hass, B. **69**, 194 [1936].

<sup>42)</sup> R. Scholl, O. Böttger u. E. Stix, B. **67**, 1922 [1934].

<sup>43)</sup> Die Furane und Pyrrole sind, was in den früheren Arbeiten nicht berücksichtigt worden ist, mesomere Verbindungen und treten allem Anschein nach in festem Zustand und in Lösung in verschiedenen elektrotropen Formen auf. Hydroxylhaltige Lösungsmittel (Eisessig, Phenol) geben tieffarbige, violette bis blaue Lösungen und bewirken wahrscheinlich eine elektromere Verschiebung nach Zwitter-Ionen (XVIIIa  $\leftrightarrow$  XVIIIb und XIXa  $\leftrightarrow$  XIXb). Die Pyrrole lösen sich außerdem in Ammoniak blau und bilden damit die einwertigen Anionen XIXc.

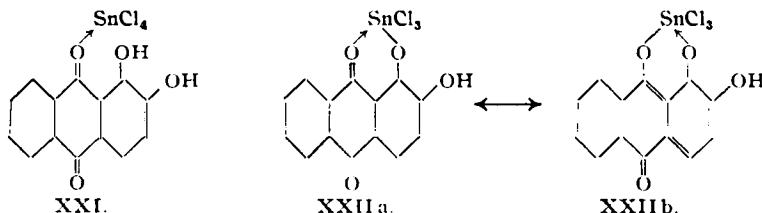


<sup>44)</sup> B. **41**, 1070 [1908]; *Anschaulungen auf dem Gebiete der Anorgan. Chemie*, 5. Aufl., bearb. von P. Pfeiffer, Braunschweig 1923, S. 291 usw.; siehe auch P. Pfeiffer, A. **398**, 137 [1913]; G. T. Morgan, *Journ. Soc. Dyers Colourists* **37**, 43 [1921] (C. **1921** II, 990).

seinen Untersuchungen über Farblacke hatte P. Pfeiffer<sup>45)</sup> dem Einwirkungsprodukt von  $\text{SnCl}_4$  auf Chinizarin die Formel  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2<\text{O}\text{---O}>\text{SnCl}_2$  gegeben, wonach das Zinn einen siebengliedrigen Ring geschlossen haben würde, und R. Scholl und A. Zinke<sup>46)</sup> glaubten festgestellt zu haben, daß Chinizarin, wie Alizarin nach R. F. Weinland und K. Binder<sup>47)</sup>, innere Komplexsalze mit gegen Alkalilauge abgeschirmtem Eisen, von allerdings nicht ermittelter Zusammensetzung, bilde. Sie hatten im Anschluß an ihre und an die Pfeiffersche Annahme erörtert, ob die Farblacke der Oxyanthrachinone nicht benzoid mit sieben- und achtgliedrigen Komplexringen konstituiert sein könnten, ob daher die Hypothese einer Umlagerung in chinoide Formen nicht entbehrliech sei. Solche Annahmen würden aber mit den stereochemischen Gesetzen der Ringschlüsse nicht in Einklang zu bringen sein. Diese müssen für „reine Valenzverbindungen“ und für Koordinationsverbindungen die gleichen sein. P. Pfeiffer<sup>48)</sup> hat mit Rücksicht auf diese Gesetzmäßigkeiten seine ursprüngliche Formulierung der  $\text{SnCl}_2$ -Substitutionsprodukte aufgegeben. Auch haben Scholl und Zinke für die von ihnen gemachte Annahme einer Chinizarinferrisäure bei weiterer Untersuchung keine sicheren Unterlagen auffinden können. Die Annahme, daß in den Farblacken der Oxyanthrachinone siebengliedrige (Chinizarin) und achtgliedrige (Hystazarin) Komplexringe enthalten sein könnten, hat daher aus den Betrachtungen auszuscheiden<sup>49)</sup>. Es können nur fünf- und sechsgliedrige Komplexringe in Frage kommen. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist aber, wie wir noch sehen werden, nicht in allen Fällen möglich.

### 1) Über die Farblacke des Alizarins, Benzalizarins, Benzanthrapurpurins und Hystazarins.

P. Pfeiffer<sup>50)</sup> hat durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Lösungen von  $\alpha$ -Oxy-anthrachinonen in Benzol innere Komplexsalze erhalten, deren Entstehung (am Beispiel des Alizarins) so vor sich geht, daß erst Anlagerung von  $\text{SnCl}_4$  an Carbonylsauerstoff (XXI), dann Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Schließung eines sechsgliedrigen Ringes und Bildung des inneren  $\text{SnCl}_3$ -Komplexsalzes XXII erfolgt, eines Salzes, das nach heutiger Auffassung als mesomere Verbindung durch die Grenzformeln XXIIa  $\leftrightarrow$  XXIIb wiedergegeben werden kann.



<sup>45)</sup> A. 898, 159 [1913]. Betr. Purpurin, Gallacetophenon und Gallobenzophenon s. ebenda, S. 153, 156.

<sup>46)</sup> B. 51, 1426 [1918].

<sup>47)</sup> B. 47, 977 [1914].

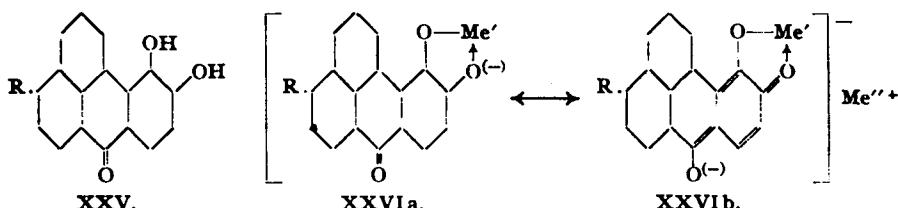
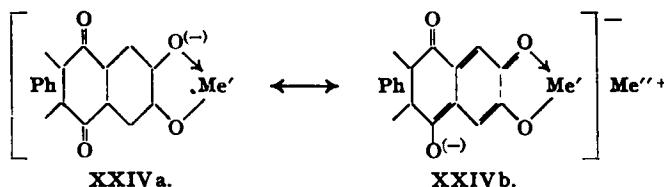
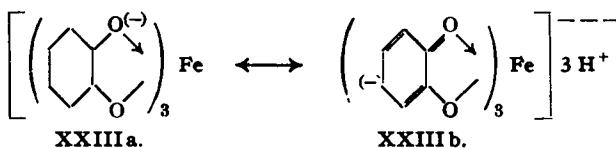
<sup>48)</sup> B. 60, 113 [1927]; Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 245.

<sup>49)</sup> Siehe auch O. Dimroth u. Th. Faust, B. 54, 3023 Fußn. 3 [1921]; O. Dimroth, A. 446, 99 [1925].

<sup>50)</sup> A. 898, 140, 146, 159, 181 [1913].

Durch wäßriges Pyridin wird das chlorhaltige innere Komplexsalz in die chlorfreie innere Komplexverbindung mit der Gruppe  $\text{SnO} \cdot \text{OH}$  verwandelt. Diese zieht bei Anwesenheit von Chlorammonium auf Wolle und Seide. Die Färbungen werden durch verdünnte Salzsäure und heiße Seifenlösung rasch zerstört. Pfeiffer nimmt an, daß seine chlorfreien Produkte und die eigentlichen Farblacke der Oxyketone und Oxychinone mit einem zum Carbonyl *ortho*-ständigen Hydroxyl die gleiche Struktur haben.

Für die Farblacke des Hystazarins (2,3-Dioxy-anthrachinons), „Benzalizarins“<sup>61)</sup> (7,8-Dioxy-1,9-benzanthrons-(10); XXV, R = H) und „Benzanthrapurpurins“<sup>62)</sup> (2,7,8-Trioxo-1,9-benzanthrons-(10); XXV, R = OH) kann die Pfeiffersche Formulierung natürlich nicht in Frage kommen. Sie können keine sechsgliedrigen Komplexringe in *peri*-Stellung enthalten. Hystazarin wird von R. Möhlau und F. Steimig<sup>63)</sup> als hervorragender Beizenfarbstoff bezeichnet. Nach G. von Georgievics<sup>64)</sup> ist es nächst Alizarin der beste Beizenfarbstoff in der Reihe der Dioxyanthrachinone. Benzalizarin und Benzanthrapurpurin sind nach ihren Entdeckern ausgesprochene Beizenfarbstoffe, die mit ähnlicher Leichtigkeit auf metallische Beizen ziehen wie Alizarin. Die Lackbildung kann hier nicht wohl nach dem Pfeifferschen Prinzip erfolgen. Sie muß auf anderen Vorgängen beruhen, und die Komplexringe müssen fünfgliedrig und auch sonst von anderer Art sein als bei den inneren Komplexverbindungen von P. Pfeiffer. Für die



<sup>61)</sup> A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **117**, 696 [1920] (C. **1920** III, 483); W. B. Miller u. A. G. Perkin, ebenda **127**, 2684 [1925] (C. **1926** I, 1805); E. J. Cross u. A. G. Perkin, ebenda **1930**, 292 (C. **1930** I, 2560); Houben, Das Anthracen u. die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 568.

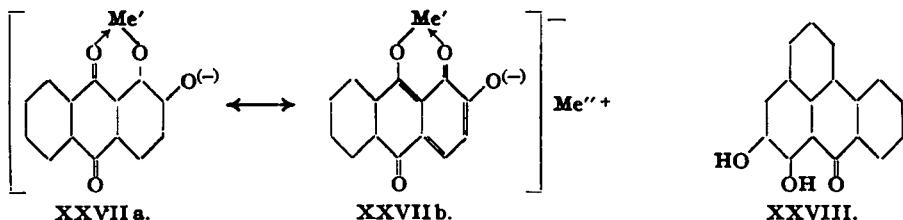
<sup>62)</sup> E. J. Cross u. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1297 (C. **1927** II, 1569).

<sup>63)</sup> Ztschr. Farben- u. Textilchem. **3**, 366 [1904] (C. **1904** II, 1352).

<sup>64)</sup> Ebenda **1**, 625 [1902] (C. **1903** I, 207); vergl. C. Liebermann, B. **35**, 1496 [1902].

Hystazarinlacke kommen die Grenzformeln XXIVa  $\leftrightarrow$  XXIVb, für die Farblacke des Benzalizarins und Benzantrhopurpurins u. a. die Grenzformeln XXVIa  $\leftrightarrow$  XXVIb in Frage, die sämtlich den fünfgliedrigen Metall-Komplexring der di- und tribenzcatechin-ferri- und -aluminium-sauren Salze von R. F. Weinland und K. Binder<sup>55)</sup> (nach heutiger Auffassung XXIIIa  $\leftrightarrow$  XXIIIb) enthalten.

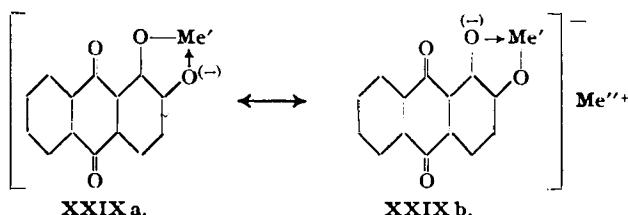
Nicht so einfach liegt die Frage nach der Ringgliederzahl der Komplexringe bei den eigentlichen Farblacken des Alizarins. Es stehen sich hier zwei Auffassungen gegenüber. Pfeiffer (a. a. O.) nimmt ohne weiteres an, daß die eigentlichen Alizarinlacke die gleiche Struktur haben wie seine inneren  $\text{SnCl}_3$ -Komplexe des Alizarins, also einen sechsgliedrigen Komplexring in *peri*-Stellung enthalten gemäß Formel XXVIIa, die nach heutiger Auffassung durch mesomere Formulierungen, z. B. XXVIIa  $\leftrightarrow$  XXVIIb zu ersetzen wäre.



W. B. Miller und A. G. Perkin nehmen dagegen an, daß die Alizarinlacke sich von der *para*-chinoiden Form des Alizarins ableiten und in 1,2-Stellung geschlossene fünfgliedrige Komplexringe enthalten (XXIXb), worauf zurückzukommen sein wird. Sie vertreten diese Auffassung, weil einerseits die dem Alizarin in den färberischen Eigenschaften nahestehenden Beizenfarbstoffe Benzalizarin und Benzantrhopurpurin in ihren Farblacken nur mit fünfgliedrigen Komplexringen formulierbar sind (XXVIa  $\leftrightarrow$  XXVIb), und anderseits das von ihnen aus 1-Oxy-2-methoxy-antron-(9) mit Glycerin und Schwefelsäure erhaltene *iso*-Benzalizarin (3,4-Dioxy-1,9-benz-antron-(10); XXVIII) metallischen Beizen gegenüber im Gegensatz zum Alizarin nur schwache färberische Eigenschaften zeigt, obwohl es Hydroxyle und Carbonyl in Alizarin-Stellung enthält, also die Voraussetzung für die Entstehung sechs-gliedriger Metall-Komplexringe bei ihm gegeben wäre. Es darf bezweifelt werden, ob die Annahme von Miller und Perkin berechtigt ist, die Konstitutionsformel der Alizarinlacke mit dem guten Lackbildungsvermögen des Benzalizarins und Benzantrhopurpurins auf der Faser und dem Unvermögen des *iso*-Benzalizarins begründen zu können. Die verglichenen Farbstoffe weisen zu große Unterschiede in der Konstitution auf, als daß es erlaubt wäre, aus der Gleichheit oder Ungleichheit des Lackbildungsvermögens Schlüsse auf die Gleichheit oder Ungleichheit der Komplexringbildung zu ziehen. Wie wir z. B. an den inneren  $\text{SnCl}_2$ -Komplexsalzen des Naphthazarins und des im Gegensatz zu diesem als Beizenfarbstoff wertlosen Chinizarins sehen (Abschn. IV, 2), können Lackfarbstoffe selbst bei ganz verschiedenem Lackbildungsvermögen identische Metall-Komplexringe bilden.

<sup>55)</sup> B. 45, 148, 1113 [1912]; 47, 977 [1914]; R. F. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, Stuttgart 1919, S. 131; vergl. P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 238.

Nur in Einzelfällen lässt sich durch Vergleich mit Verbindungen von feststehender Konstitution mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, ob das innere Komplexsalz eines Lackfarbstoffes den fünf- oder sechsgliedrigen Komplexring enthält. Das trifft z. B. zu für die von R. F. Weinland und K. Binder (a. a. O.) dargestellten trializarin-ferrisauren Salze. Sie entsprechen in Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften den tribrenzcatechin-ferrisauren Salzen. Wie diese sind sie gegen Alkalilauge und Ammoniak beständig und werden durch 0.1-*n*. Salzsäure und 0.5-*n*. Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Abscheidung von Alizarin zersetzt. Aus dieser Analogie darf geschlossen werden, daß auch die trializarin-ferrisauren Salze den fünfgliedrigen Komplexring in Stellung 1.2 enthalten, entsprechend z. B. der Formulierung XXIX a  $\leftrightarrow$  XXIX b.



Der hohen Empfindlichkeit dieser Salze gegen Säuren, wonach sie dem gewöhnlichen Eisen- und Tonerde-alizarat an die Seite treten, steht gegenüber die geringe Säureempfindlichkeit der eigentlichen, auf der Faser schwer zerlegbaren Farblacke des Alizarins. Nur wegen dieses gegensätzlichen Verhaltens für die eigentlichen Alizarinlacke eine andere Struktur anzunehmen als für die Salze von Weinland und Binder und die Pfeiffersche Formulierung mit sechsgliedrigen Metall-Komplexringen in *peri*-Stellung in modernem Gewand (entsprechend XXVII a  $\leftrightarrow$  XXVII b) zu bevorzugen, wäre schon aus dem Grunde nicht am Platze, weil Farblacke auf der Faser ein ganz anderes Verhalten zeigen können als in Substanz. Die Angaben von R. Möhlau und J. Maetzel<sup>64)</sup> über die Säurebeständigkeit ihrer in Substanz bereiteten einfachen und gemischten Farblacke des Alizarins und anderer Lackfarbstoffe sind, wie R. F. Weinland und K. Binder<sup>67)</sup> am Beispiel des Eisen-Calcium-alizarats überzeugend dargetan haben, nicht zutreffend.

Wie die normalen Salze der Oxyanthrachinone werden auch die inneren Komplexsalze bzw. deren Anionen in elektrotropen Formen *el.-benzoid*, *el.-carbeniatisch* und *el.-chinoid*, auftreten können. Auch hier wird mit der elektromeren Verschiebung in Richtung auf chinoide Formen eine Vertiefung der Farbe verbunden sein. Die Aufgabe, die relative Lage der Elektronensysteme elektrotroper Formen mit Hilfe der Farbe zu bestimmen, ist hier weniger einfach als bei den normalen Salzen. Ein gesichtetes Beobachtungsmaterial ist nicht vorhanden. Die Schwierigkeit besteht darin, daß das metallische Element der Beize als nicht-ionogener Bestandteil des Anions erscheint, wodurch die Farbe des Anions auch dann mitbestimmt sein muß, wenn die Beize aus einem farblosen Metalloxyd wie Aluminiumoxyd besteht. Die Aufgabe bestünde darin, Salzreihen der verschiedenen Oxyanthrachinone aufzustellen — etwa unter Benutzung der Arbeitsweise von Möhlau und

<sup>64)</sup> B. 46, 449 usw. [1913].

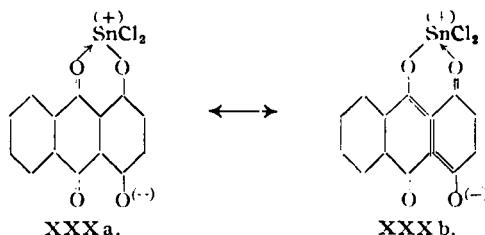
<sup>67)</sup> B. 47, 979 [1914].

Maetzel<sup>56)</sup> —, die im Komplexring des Anions ein und dasselbe Beizenmetall, z. B. Aluminium, im Kation Ammoniak und die verschiedenen primären, sekundären und tertiären Amine enthalten wie die normalen Salze im ersten Abschnitt dieser Untersuchung. Aus der Eigenfarbe der Salze und der Farbe ihrer Lösungen in den basischen Komponenten würde sich dann voraussichtlich ergeben, ob die Salze durch benzoide, carbeniatische oder chinoide Näherungsformeln wiederzugeben sind. Einen geeigneten Ausgangspunkt für solche Untersuchungen dürfte auch der oben angeführte, in Pyridin leicht orangefarben lösliche chlorfreie „Zinnlack“ des Alizarins von P. Pfeiffer<sup>50)</sup> bilden, falls er in wasserfreiem Ammoniak violett in Lösung geht wie 2-Oxyanthrachinon.

Chinoide Formen werden vielleicht von den Berylliumlacken bevorzugt, in denen ein farbloses Metalloxyd Farblacke von besonders tiefer Farbe erzeugt.

## 2. Die $\text{SnCl}_2$ -Verbindungen von P. Pfeiffer.

Das am Anfang von Abschnitt IV erwähnte  $\text{SnCl}_2$ -Substitutionsprodukt des Chinizarins von P. Pfeiffer<sup>45)</sup>, über dessen Konstitution noch keine Klarheit besteht<sup>58)</sup>, halten wir für eine Dipolverbindung von Zwitter-Ionen, in der das positiv geladene Zinn in einem inneren Komplexring enthalten ist (XXXa↔XXXb), eine Auffassung, der sich nach einer brieflichen Mitteilung Hr. P. Pfeiffer anschließt.



Diese Auffassung gilt auch für die  $\text{SnCl}_2$ -Derivate des Purpurins<sup>46)</sup> und Naphthazarins<sup>58)</sup>, vielleicht auch des Gallacetophenons und Gallobenzophenons<sup>46)</sup>.

Der Inhalt dieser Mitteilung und der folgenden Mitteilungen bietet in mancherlei Hinsicht einen Anreiz zur erneuten Untersuchung ähnlicher, längst bekannter Erscheinungen. Selbst nicht mehr in der Lage, solche Untersuchungen aufzunehmen, würde ich es begrüßen, wenn der Anregung dazu von anderer Seite Folge geleistet würde.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxyanthrachinone.

Von Oxyanthrachinonen gelangten zur Anwendung 1- und 2-Oxyanthrachinon, 1.2-, 1.4-, 1.5-, 2.3- und 2.6-Dioxy-anthrachinon und 1.2.4-Trioxy-anthrachinon. Sie waren mit besondere Sorgfalt gereinigt, durch Fällen aus konz. Schwefelsäure in amorphe Form gebracht und gut getrocknet. Von Aminen gelangten zur Anwendung Mono-, Di-, Tri-methylamin, Mono-, Di-, Tri-äthylamin, Mono-, Di-, Tri-n-propylamin, N-Äthyl-piperidin, außerdem Ammoniak. Als Reak-

<sup>58)</sup> P. Pfeiffer, B. 60, 112 [1927].

tionsgefäß diente ein U-Rohr mit eingeschliffenem Stopfen und in Schliffhöhe angesetzten kurzen Zu- und Ableitungsrohren. Durch Drehen der Stopfen konnte dem Gas der Durchgang geöffnet und verschlossen werden. Für die Darstellung der Salze wurden 3 verschiedene Wege eingeschlagen:

**Verfahren A:** Ammoniak und die Amine von niedrigem Siedepunkt wurden in wasserfreier Form durch geeignete Kühlung über dem im U-Rohr abgewogenen, feirst gepulverten Oxyanthrachinon verflüssigt, die Amine von höherem Siedepunkt als Flüssigkeiten eingetragen, der Überschuß des Lösungsmittels dann in einem Strom von Ammoniak bei Raumtemperatur bzw. von Amin bei etwa 20° über dessen Siedepunkt abdestilliert, und das hinterbliebene Salz unter Aufrechterhaltung des Gasstromes und der Temperatur, also bei 1 Atm. Ammoniak- bzw. Amindruck, auf konstantes Gewicht gebracht.

**Verfahren B:** Ammoniak wurde außerdem noch so zur Einwirkung gebracht, daß es als trocknes Gas bei Raumtemperatur über das Oxyanthrachinon geleitet wurde, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte.

Bei Verfahren A und B mußten folgende Gewichte ermittelt werden:  
 1) Das U-Rohr (ohne Substanz) gefüllt mit Ammoniak bei Raumtemperatur bzw. mit Amin bei etwa 20° über dessen Siedepunkt. Das Rohr wurde nach Einfüllen des Gases bei der angegebenen Temperatur verschlossen und zum Wägen auf Raumtemperatur abgekühlt. 2) Das U-Rohr mit Luft gefüllt.  
 3) Das U-Rohr mit Luft + Substanz gefüllt. 4) Das U-Rohr nach Beendigung des Versuches, bei der angegebenen Temperatur verschlossen, dann zum Wägen auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus 2) und 3) ergab sich das Gewicht des angewandten Oxyanthrachinons, aus 1) und 4) das Gewicht des bei der angegebenen Temperatur und 1 Atm. Ammoniak- bzw. Amindruck beständigen Salzes und aus diesen Daten die Zusammensetzung des Salzes.

**Verfahren C:** Alle jene Oxyanthrachinone, die sich beim Zusammenbringen mit den oberhalb Raumtemperatur siedenden Aminen — das sind einschließlich Äthylamin (Sdp. 19°) alle zur Anwendung gelangten Amine mit Ausnahme von Methylamin (Sdp. -6°), Dimethylamin (Sdp. 7.2°) und Trimethylamin (Sdp. 3.5°) — nach Verfahren A, d. h. bei einer Temperatur von 20° über dem Siedepunkt des Amins, nicht oder nicht mit allen Hydroxylen an der Salzbildung beteiligten, wurden nach Verfahren C mit nur so viel des betreffenden wasserfreien Amins im Reagensrohr oder kleinen Erlenmeyer bei Raumtemperatur überschichtet, daß auch nach längerem Verweilen und vorübergehendem Erhitzen zum Sieden ein beträchtlicher Niederschlag bei Raumtemperatur verblieb. Dieser wurde auf Ton rasch abgepreßt und im Wägegläschen im Exsiccator neben Phosphorpentoxyd und einem Schälchen mit dem betreffenden Amin, also in einer bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nahezu gesättigten Amin-Atmosphäre, auf konstantes Gewicht gebracht, und seine Zusammensetzung durch Erhitzen auf 100° bzw. bei höherem Siedepunkt des Amins durch Erhitzen auf eine etwas über diesem Siedepunkt gelegene Temperatur bis zum erneuten Konstantwerden ermittelt.

### 1) Salze des 1-Oxy-anthrachinons.

(Durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zum Schmp. 193° gereinigt.)

a) Mit gasförmigem Ammoniak (aus der Bombe, Blasenzähler mit Glycerin, 2 Trockentürme mit Ätzkali) bei Raumtemperatur (Verf. B). Nach 2-stdg. Überleiten

des Gases waren Farbe und Gewicht des Oxyanthrachinons unverändert, Salzbildung nicht eingetreten.

b) In verflüssigtem Ammoniak (Sdp. —33.5°) im Ammoniakstrom gelöst, dann bei Raumtemperatur auf konstantes Gewicht (Verf. A) gebracht.

0.0966 g Sbst.: 0.1042 g Salz.



Farbe des Salzes violettrot, der Lösung in flüssigem Ammoniak rotviolett. Aus konz. Schwefelsäure durch Wasser amorph gefälltes 1-Oxy-anthrachinon löst sich in wäßrigem Ammoniak orangerot.

c) Mit verflüssigtem Methylamin (Sdp. —6°) durch Erhitzen einer konz. währ. Lösung und Trocknen wie bei Ammoniak bei Raumtemperatur (Verf. A).

0.2643 g Sbst.: 0.3020 g Salz.



Farbe des Salzes orange, der Lösung in Methylamin violett.

d) Mit verflüssigtem Äthylamin (Sdp. 19°) bei 40° (Verf. A).

0.0714 g Sbst.: 0.0860 g Salz.



Farbe des Salzes orangerot, der Lösung violettrot.

e) Mit *n*-Propylamin (Sdp. 49°) bei 70° (Verf. A).

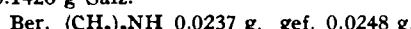
0.1545 g Sbst.: 0.1970 g Salz.



Farbe des Salzes rot, der Lösung violettrot.

f) Mit Dimethylamin (Sdp. 9°) bei 30° (Verf. A).

0.1178 g Sbst.: 0.1426 g Salz.



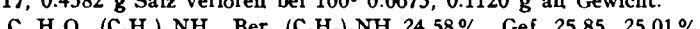
Farbe des Salzes rot, der Lösung in Dimethylamin rot.

g) Mit Diäthylamin (Sdp. 57°) bei 77° (Verf. A).

Farbe der Lösung orange. Es erfolgte keine Gewichtszunahme. Ein Diäthylammoniumsalz ist also bei 77° und 1 Atm. Diäthylamindruck nicht beständig.

Mit Diäthylamin bei Raumtemperatur (Verf. C).

0.2717, 0.4582 g Salz verloren bei 100° 0.0675, 0.1120 g an Gewicht.



Das Diäthylaminsalz ist somit bei Raumtemperatur unter 1 Atm. in gesättigter Diäthylamin-Atmosphäre beständig. Farbe des Salzes dunkelrot, der Lösung orange.

h) Mit Di-*n*-propylamin (Sdp. 110°) bildet 1-Oxy-anthrachinon weder bei 130° bei 1 Atm. Amindruck nach Verf. A, noch bei Raumtemperatur nach Verf. C ein Salz. Die Farbe der Lösung ist orange.

i) Mit verflüssigtem, wasserfreiem Trimethylamin (Sdp. 3.5°) bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur nach Verf. A kein Salz. Farbe der Lösung gelb.

k) Mit Triäthylamin (Sdp. 89°) entsteht nach Verf. A kein Salz. Die Farbe der Lösung ist gelb. Nach Verf. C wurde nicht gearbeitet; der Befund wäre zweifellos negativ gewesen wie nach Verf. A.

l) Mit Tri-*n*-propylamin (Sdp. 156°) reagiert 1-Oxy-anthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur nach Verf. C ebenso wenig wie alle anderen Oxyanthrachinone mit Ausnahme von Purpurin (s. unten).

m) *N*-Äthyl-piperidin<sup>10</sup>) (Sdp. 128°). Es entsteht bei gewöhnlicher Temperatur (Verf. C) kein Salz.

## 2) Salze des 2-Oxy-anthrachinons.

a) Mit gasförmigem Ammoniak bei Raumtemperatur (Verf. B).

0.2870 g Sbst.: 0.3086 g Salz.



Farbe des Salzes orange.

<sup>10</sup>) Nach A. Pinner u. A. Franz (B. 88, 1542 [1905]) aus Piperidin und Äthylbromid.

b) In verflüssigtem Ammoniak gelöst, dann bei Raumtemperatur im Ammoniakstrom auf konstantes Gewicht gebracht (Verf. A).

0.1238 g Sbst.: 0.1334 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot NH_3$ . Ber.  $NH_3$ , 0.0094 g, gef. 0.0096 g.

Farbe des Salzes orange, der Lösung in flüssigem Ammoniak tiefviolett. Wegen der theoretischen Bedeutung des Farbunterschiedes des trocknen Salzes und seiner Lösung in flüssigem Ammoniak wurde der Versuch von Hrn. Dr. K. Meyer mit einem einer nochmaligen besonderen Reinigung über das Acetyl derivat unterworfenen 2-Oxy-anthrachinon wiederholt. Das Acetyl derivat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $158^\circ$  (Lit.  $159^\circ$ ), das daraus zurückgewonnene 2-Oxy-anthrachinon bei  $304^\circ$  bis  $305^\circ$  (Lit.  $302^\circ$ ). Auch dieses löste sich in flüssigem Ammoniak rotviolett. Durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure amorph gemacht, löst es sich in wäßr. Ammoniak rotorange.

c) Mit verflüssigtem Methylamin bei Raumtemperatur (Verf. A).

0.1686 g Sbst.: 0.1924 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot CH_3NH_2$ . Ber.  $CH_3NH_2$ , 0.0235 g, gef. 0.0238 g.

Farbe des Salzes rosa, der Lösung violettrot.

d) Mit verflüssigtem Äthylamin bei  $40^\circ$  (Verf. A).

0.0984 g Sbst.: 0.1188 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot C_2H_5NH_2$ . Ber.  $C_2H_5NH_2$ , 0.0198 g, gef. 0.0204 g.

Farbe des Salzes orangerot, der Lösung rotorange.

e) Mit Propylamin (Verf. A).

0.0997 g Sbst.: 0.1238 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot C_3H_7NH_2$ . Ber.  $C_3H_7NH_2$ , 0.0238 g, gef. 0.0241 g.

Farbe des Salzes rosa, der Lösung dunkelrot.

f) Mit Dimethylamin bei  $30^\circ$  (Verf. A).

0.1448 g Sbst.: 0.1720 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot (CH_3)_2NH$ . Ber.  $(CH_3)_2NH$ , 0.0292 g, gef. 0.0272 g.

Farbe des Salzes rosa, der Lösung violettrot.

g) Mit Diäthylamin nach Verf. A.

0.0715 g Sbst.: 0.0943 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot (C_2H_5)_2NH$ . Ber.  $(C_2H_5)_2NH$ , 0.0233 g, gef. 0.0228 g.

Farbe des Salzes und der Lösung rotorange.

h) Mit Dipropylamin (Verf. A).

0.0666 g Sbst.: 0.0980 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot (C_3H_7)_2NH$ . Ber.  $(C_3H_7)_2NH$ , 0.0300 g, gef. 0.0314 g.

Farbe des Salzes rotorange, der Lösung orange.

i) Mit Trimethylamin (Verf. A).

0.1473 g Sbst.: 0.1860 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot (CH_3)_3N$ . Ber.  $(CH_3)_3N$ , 0.0388 g, gef. 0.0387 g.

Farbe des Salzes und der Lösung braunorange.

k) Mit Triäthylamin (Verf. A.).

0.0970 g Sbst.: 0.1413 g Salz.

$C_{14}H_8O_3 \cdot (C_2H_5)_3N$ . Ber.  $(C_2H_5)_3N$ , 0.0437 g, gef. 0.0443 g.

Farbe des Salzes gelborange, der Lösung gelb.

l) Mit Tripropylamin entsteht weder nach Verf. A noch nach Verf. C ein Salz.

m) Mit N-Äthyl-piperidin (Verf. C).

1.600, 0.3681 g Salz verloren bei  $140^\circ$  0.0543, 0.1221 g an Gewicht.

$C_{14}H_8O_3 \cdot C_6H_{10}N \cdot C_2H_5$ . Ber.  $C_6H_{10}N \cdot C_2H_5$ , 33.53%, gef. 33.93, 33.17%.

Farbe des Salzes braunorange, der Lösung orange.

### 3) Salze des Alizarins.

Das Alizarin war durch Sublimation gereinigt und schmolz bei  $289^\circ$ .

a) prim. ( $\beta$ )-Ammonium salz mit gasförmigem Ammoniak (Verf. B).

0.4790 g Sbst.: 0.5130 g Salz.

$C_{14}H_8O_4 \cdot NH_3$ . Ber.  $NH_3$ , 0.0339 g, gef. 0.0340 g.

**prim. ( $\beta$ -)Ammoniumsalz** nach A. G. Perkin<sup>40</sup>). Für die Analyse kurz mit wasserfreiem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0.1333 g Salz verloren bei 100° 0.0093 g. Ber. NH<sub>3</sub> 6.61%, gef. 6.98%. Farbe des Salzes tief violett. Gibt auf Ton einen violetten Strich. Wird an der Luft alsbald gelb.

b) **sek. Ammoniumsalz mit verflüssigtem Ammoniak** (Verf. A).

0.0643 g Sbst.: 0.0734 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. 2NH<sub>3</sub>. Ber. NH<sub>3</sub> 0.0090 g, gef. 0.0091 g.

Farbe des Salzes braunviolett, der Lösung tiefviolettt. Das Salz scheidet sich auch beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Alizarin in Pyridin aus.

c) **sek. Methylammoniumsalz mit verflüssigtem Methylamin bei Raumtemperatur** (Verf. A).

0.3078 g Sbst.: 0.3892 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. 2CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub> 0.0800 g, gef. 0.0814 g.

Farbe des Salzes violett, seiner Lösung in Methylamin violettblau, seiner Lösung in Wasser purpurrot<sup>40</sup>). Die Lösung des Alizarins in 33-proz. alkohol. Methylamin ist sattviolett.

d) **prim. Äthylammoniumsalz mit flüssigem Äthylamin. 1 Atm. Äthylamin-Druck bei 40°** (Verf. A).

0.0685 g Sbst.: 0.0810 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> 0.128 g, gef. 0.0125 g.

Farbe des Salzes kupferrot, der Lösung blauviolett. Das gleiche Salz entstand nach Verf. C; gesättigte Äthylamin-Atm. bei 1 Atm. Druck.

0.2561, 0.4531 g Salz verloren bei 100° 0.0424, 0.0723 g an Gewicht.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> 15.79%, gef. 16.55, 15.95%.

Salzfarbe kupferrot.

e) **prim. Propylammoniumsalz** (Verf. A).

0.1580 g Sbst.: 0.1964 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub> 0.0388 g, gef. 0.0384 g.

Farbe des Salzes erdbeerrot, der Lösung blauviolett.

f) **prim. Dimethylammoniumsalz** (Verf. A).

0.1419 g Sbst.: 0.1676 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. Ber. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH 0.0267 g, gef. 0.0257 g.

Farbe des Salzes tiefviolettt, der Lösung violett.

g) **prim. Diäthylammoniumsalz** (Verf. A).

0.1277 g Sbst.: 0.1655 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH. Ber. Amin 0.0388 g, gef. 0.0378 g.

Farbe des Salzes blauviolett, der Lösung violett.

h) **prim. Dipropylammoniumsalz** (Verf. A).

0.0850 g Sbst.: 0.1221 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH. Ber. Amin 0.0355 g, gef. 0.0371 g.

Farbe des Salzes braunviolett, der Lösung violett.

i) **prim. Piperidiniumsalz** (Verf. C<sup>41</sup>).

0.0458 g Salz verloren bei 100° 0.012 g.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. Piperidin 26.15%, gef. 26.52%.

Rotbraune mikroskopische Prismen, z. Tl. mit Pyramidenflächen. Lösung in Piperidin kalt violett, heiß violettschwarz rot; in wenig Pyridin violettschwarz rotbraun, in viel Pyridin rotbraun, durch 1 Tropfen Piperidin violett.

k) **prim. Trimethylammoniumsalz** (Verf. A).

0.0580 g Sbst.: 0.0718 g Salz.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Ber. Amin 0.0142 g, gef. 0.0138 g.

Farbe des Salzes und der Lösung braun.

<sup>40</sup> K. D. Gibbs, Journ. Amer. chem. Soc. 28 II, 1406 [1906].

<sup>41</sup> Piperidin: Konstante der elektrolyt. Dissoziation  $k = 1.6 \times 10^{-3}$  bei 25° und  $v = 8 - 256$ . Dielektrizitätskonstante = 5.8 bei 20° und  $\lambda = 84$ .

## 1) prim. Triäthylammoniumsalz (Verf. A).

0.1392 g Sbst.: 0.1952 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4$ ,  $(C_2H_5)_3N$ . Ber. Amin 0.0564 g, gef. 0.0560 g.

Farbe des Salzes und der Lösung braun.

m) Tripropylamin gab auch hier weder nach Verf. A noch nach Verf. C ein Salz.

## n) prim. N-Äthyl-piperidiniumsalz (Verf. C).

0.2501, 0.3682 g Salz verloren bei  $140^\circ$  0.0791, 0.1192 g an Gewicht. $C_{14}H_9O_4$ ,  $C_8H_{10}N.C_2H_5$ . Ber. Amin 32.11 %, gef. 31.63, 32.38 %.

Farbe des Salzes und der Lösung braun.

o) prim. Pyridiniumsalz: Alizarin als amorphes Pulver nimmt aus einer Pyridinatmosphäre (neben einer Schale mit Pyridin im Exsiccator) bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Pyridin auf und geht in das primäre Pyridiniumsalz von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> über.

0.4542 g Sbst. geben in 72 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz 0.6036 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4$ ,  $C_8H_5N$ . Ber.  $C_8H_5N$  0.1495 g, gef. 0.1491 g.

Farbe des Salzes orange, der Lösung in Pyridin je nach Verdünnung gelb bis orange.

Diese Lösung wird bei Zusatz von Wasser erst rot, dann violett. Das Violett ist am sattesten bei  $3\frac{1}{2}$  Tl. Wasser auf 1 Tl. Pyridin. Aus einer mit diesem Mischungsverhältnis bereiteten heißen konz. Lösung des Salzes krystallisiert beim Erkalten reines Alizarin.

## 4) Salze des Hystazarins (2,3-Dioxy-anthrachinon).

a) sek. Ammoniumsalz  $C_{14}H_9O_4 \cdot 2NH_3$  (Verf. A): Nicht analysiert. Farbe des Salzes violett, der Lösung in verflüssigtem Ammoniak blauviolett, in verd. wäßr. Ammoniak blau, in reinem Wasser dunkelrot.

b) sek. Piperidiniumsalz<sup>2)</sup> (Verf. C).0.2504 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.1076 g. $C_{14}H_9O_4 \cdot 2C_8H_{11}N$ . Ber.  $C_8H_{11}N$  41.46 %, gef. 42.97 %.

Farbe des Salzes braunviolett, der Lösung in Wasser rotbraun (Hydrolyse zum prim. Salz).

5) Salze des Chinizarins<sup>3)</sup>.

a) prim. Ammoniumsalz: Mit gasförmigem  $NH_3$  (Verf. B).

0.4808 g Sbst.: 0.5148 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4 \cdot NH_3$ . Ber.  $NH_3$  0.0342 g, gef. 0.0340 g.

Salzfarbe blauviolett.

Mit verflüssigtem Ammoniak (Verf. A).

0.1047 g Sbst.: 0.1119 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4 \cdot NH_3$ . Ber.  $NH_3$  0.0074 g, gef. 0.0072 g.

Farbe des Salzes blauviolett, der Lösung tiefblau.

## b) sek. Methylammoniumsalz (Verf. A).

0.4001 g Sbst.: 0.5047 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4 \cdot 2CH_3 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 0.1034 g, gef. 0.1046 g.

Farbe des Salzes tiefblau, der Lösung violett.

c) prim. Äthylammoniumsalz: Bei  $40^\circ$ , 1 Atm. Amindruck (Verf. A).

0.1108 g Sbst.: 0.1318 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4 \cdot C_2H_5 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 0.0207 g, gef. 0.0210 g.

Farbe des Salzes violett, der Lösung blauviolett.

Bei  $20^\circ$ , gesättigte Amin-Atmosphäre (Verf. C).0.1360 g, 0.3582 g Salz verloren bei  $100^\circ$  0.0222, 0.0582 g an Gewicht. $C_{14}H_9O_4 \cdot C_2H_5 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 15.79 %, gef. 16.32, 16.26 %.

Salzfarbe violett.

d) prim. Propylammoniumsalz: Bei  $70^\circ$ , 1 Atm. Amindruck (Verf. A).

0.1820 g Sbst.: 0.2280 g Salz.

 $C_{14}H_9O_4 \cdot C_3H_7 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 0.0447 g, gef. 0.0460 g.

Farbe des Salzes tiefblau, der Lösung violettblau.

<sup>1)</sup> Das Chinizarin war nach R. Scholl u. P. Dahll, B. 56, 2550 [1923], gereinigt.

e) *prim.* Dimethylammoniumsalz: Bei 30°, 1 Atm. Amindruck (Verf. A).

0.0910 g Sbst.: 0.1086 g Salz.

$C_{14}H_8O_4 \cdot (CH_3)_2NH$ . Ber. Amin 0.0171 g, gef. 0.0176 g.

Farbe des Salzes tiefviolettt, der Lösung violett.

f) *prim.* Diäthylammoniumsalz: Bei 20° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).

0.1458, 0.2643 g Salz verloren bei 100° 0.0347, 0.0621 g.

$C_{14}H_8O_4 \cdot (C_2H_5)_2NH$ . Ber. Amin 23.33%, gef. 23.80, 23.51%.

Salzfarbe tiefviolettt.

Bei 77° unter 1 Atm. Amindruck (Verf. A) ist das Salz nicht beständig. Die Farbe der Lösung bei 77° ist orangerot.

g) Mit Dipropylamin war weder bei 130° unter 1 Atm. Amindruck nach Verf. A, noch bei 20° nach Verf. C ein Salz zu erhalten. Die Lösung ist orangerot.

h) Chinizarin löst sich in Piperidin violett, die Lösung wird beim Erhitzen tiefrot. Ein Salz konnte nicht isoliert werden, dafür ist seine Konzentration offenbar zu gering. Auch mit Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin und N-Äthyl-piperidin tritt bei Raumtemperatur (Verf. C) keine Salzbildung ein. Die Farbe der Lösungen ist orange.

#### 6) Salze des Anthrarufins<sup>63)</sup> (1.5-Dioxy-anthrachinon).

a) *prim.* Ammoniumsalz: Bei 18° u. 1 Atm. Ammoniakdruck mit verflüssigtem Ammonium (Verf. A).

0.1475 g Sbst.: 0.1587 g Salz.

$C_{14}H_8O_4 \cdot NH_3$ . Ber. NH<sub>3</sub> 0.0105 g, gef. 0.0112 g.

Farbe des Salzes rosa, der Lösung braunrot.

Mit gasförmigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Verf. B) bildet Anthrarufin kein Salz.

b) *sek.* Methylammoniumsalz: Bei 18° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).

0.2900 g Sbst.: 0.3667 g Salz.

$C_{14}H_8O_4 \cdot 2CH_3 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 0.0750 g, gef. 0.0767 g.

Farbe des Salzes und der Lösung orange.

c) *sek.* Äthylammoniumsalz: Bei 40° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).

0.1185 g Sbst.: 0.1636 g Salz.

$C_{14}H_8O_4 \cdot C_2H_5 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 0.0444 g, gef. 0.0451 g.

Farbe des Salzes und der Lösung rotorange.

d) *sek.* Propylammoniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C). 0.3362, 0.4910 g Salz verloren bei 100° 0.1116, 0.1350 g.

$C_{14}H_8O_4 \cdot 2C_3H_7 \cdot NH_3$ . Ber. Amin 32.96%, gef. 33.20, 32.60%.

Salzfarbe rosa.

Bei 70° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A) existiert kein Salz.

e) Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin und N-Äthyl-piperidin bilden weder nach Verf. A noch nach Verf. C Salze mit Anthrarufin. In Piperidin löst es sich kalt bläulich-rot. Die Lösung wird beim Erhitzen rotbraun und scheidet bei genügender Konzentration beim Erkalten reines Anthrarufin aus.

#### 7) Salze des Anthraflavins<sup>64)</sup> (2.6-Dioxy-anthrachinon).

a) *sek.* Ammoniumsalz: Bei 18° und 1 Atm. Ammoniakdruck.

0.1262, 0.8325 g Sbst.: 0.1447 g (Verf. A mit verflüssigtem NH<sub>3</sub>), 0.9496 g (Verf. B mit gasförmigem NH<sub>3</sub>) Salz.

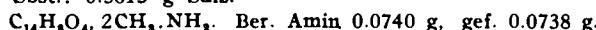
$C_{14}H_8O_4 \cdot 2NH_3$ . Ber. NH<sub>3</sub> 0.0179, 0.1170 g, gef. 0.0185, 0.1171 g.

Farbe des Salzes und der Lösung rotorange.

<sup>63)</sup> Das technische Produkt wurde durch 2-maliges Destillieren und Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Schmp. 280°.

<sup>64)</sup> Durch Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt. Schmelzpunkt und Zersetzung oberhalb 330°.

b) sek. Methylammoniumsalz: Bei 18° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.2875 g Sbst.: 0.3613 g Salz.



Farbe des Salzes und der Lösung orange.

c) sek. Äthylammoniumsalz: Bei 40° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.0875 g Sbst.: 0.1207 g Salz.



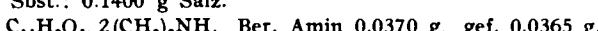
Farbe des Salzes orangerot, der Lösung rotorange.

d) sek. Propylammoniumsalz: Bei 70° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.0807 g Sbst.: 0.1210 g Salz.



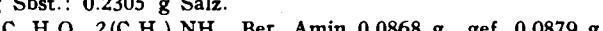
Farbe des Salzes orange, der Lösung rotorange.

e) sek. Dimethylammoniumsalz: Bei 30° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1035 g Sbst.: 0.1400 g Salz.



Farbe des Salzes und der Lösung orange.

f) sek. Diäthylammoniumsalz: Bei 77° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1426 g Sbst.: 0.2305 g Salz.



Farbe des Salzes und der Lösung orange.

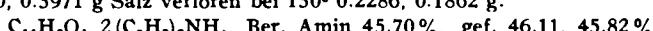
g) prim. Dipropylammoniumsalz: Bei 130° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1055 g Sbst.: 0.1530 g Salz.



Farbe des Salzes gelborange, der Lösung gelb.

h) sek. Dipropylammoniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).

0.4940, 0.3971 g Salz verloren bei 130° 0.2286, 0.1862 g.



Salzfarbe orange.

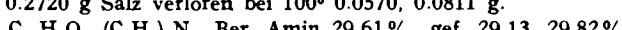
i) prim. Trimethylammoniumsalz: Bei 25° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.2805 g Sbst.: 0.3480 g Salz.



Farbe des Salzes orange, der Lösung gelb.

k) prim. Triäthylammoniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).

0.1957, 0.2720 g Salz verloren bei 100° 0.0570, 0.0811 g.

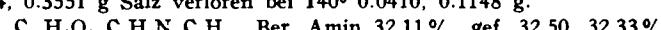


Salzfarbe gelborange. Bei 110° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A) entsteht kein Salz.

l) Mit Tripropylamin entsteht weder nach Verf. A noch nach Verf. C ein Salz.

m) prim. N-Äthyl-piperidiniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amino-Atmosphäre (Verf. C).

0.1234, 0.3551 g Salz verloren bei 140° 0.0410, 0.1148 g.



Farbe des Salzes orange, der Lösung gelb.

### 8) Salze des Purpurins<sup>48)</sup> (1.2.4-Trioxy-anthrachinon).

a) sek. Ammoniumsalz: Bei 18° und 1 Atm. Ammoniakdruck (Verf. C mit gasförmigem NH<sub>3</sub>).

0.0931 g Sbst.: 0.1050 g Salz.



Salzfarbe dunkelbraun.

b) Pentaammonium-dipurpurinat 2C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · 5NH<sub>3</sub>: Bei 18° und 1 Atm. Ammoniakdruck nach Verf. A mit verflüssigtem NH<sub>3</sub>.

0.1319, 0.1591, 0.2055 g Sbst.: 0.1535, 0.1860, 0.2398 g Salz.

<sup>48)</sup> Das Purpurin war über das Triacetat gereinigt.

$C_{14}H_8O_5 \cdot 2\frac{1}{2}NH_4$ . Ber. NH<sub>3</sub> 0.0220, 0.0263, 0.0343 g, gef. 0.0216, 0.0269, 0.0343 g.  
Farbe des Salzes tiefgrün schimmernd, der Lösung purpurrot.

c) *tert.* Methylammoniumsalz: Bei 20° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1350 g Sbst.: 0.1843 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot 3CH_3NH_2$ . Ber. Amin 0.0489 g, gef. 0.093 g.

Farbe des Salzes braunrot, der Lösung purpurrot.

d) *sek.* Äthylaminsalz: Bei 40° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1123 g Sbst.: 0.1528 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot 2C_2H_5NH_2$ . Ber. Amin 0.0396 g, gef. 0.0405 g.

Farbe des Salzes tiefviolett, der Lösung purpurrot.

Das gleiche *sek.* Salz entsteht auch bei 18° in gesättigter Äthylamin-Atmosphäre (Verf. C).

0.1828, 0.3080 g Salz verloren bei 100° 0.0488, 0.0820 g.

$C_{14}H_8O_5 \cdot 2C_2H_5NH_2$ . Ber. Amin 26.01 %, gef. 26.70, 26.61 %.

e) *sek.* Propylammoniumsalz: Bei 70° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.0757 g Sbst.: 0.1114 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot 2C_3H_7NH_2$ . Ber. Amin 0.0348 g, gef. 0.0357 g.

Farbe des Salzes tiefviolett, der Lösung purpurrot.

f) *prim.* Dimethylammoniumsalz: Bei 30° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.0875 g Sbst.: 0.1040 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (CH_3)_2NH$ . Ber. Amin 0.0154 g, gef. 0.0164 g.

Farbe des Salzes rotviolett, der Lösung violettrot.

g) *prim.* Diäthylammoniumsalz: Bei 77° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1195 g Sbst.: 0.1528 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (C_2H_5)_2NH$ . Ber. Amin 0.0341 g, gef. 0.0333 g.

Farbe des Salzes und der Lösung rotviolett.

h) *prim.* Dipropylammoniumsalz: Bei 130° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.0927 g Sbst.: 0.1291 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (C_3H_7)_2NH$ . Ber. Amin 0.0366 g, gef. 0.0364 g.

Farbe des Salzes und der Lösung rotviolett.

i) *prim.* Triammoniumsalz: Bei 23° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A).  
0.1314 g Sbst.: 0.1644 g Salz.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (CH_3)_3N$ . Ber. Amin 0.0341 g, gef. 0.0330 g.

Farbe des Salzes und der Lösung violettrot.

k) *prim.* Triäthylaminsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).  
0.1358, 0.3673 g Salz verloren bei 100° 0.0489, 0.1057 g.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (C_2H_5)_3N$ . Ber. Amin 28.29 %, gef. 28.61, 29.79 %.

Farbe des Salzes violettrot.

Bei 176° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A) war kein Salz daseinsfähig.

l) *prim.* Tripropylammoniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).

0.4230, 0.2346 g Salz verloren bei 160° 0.1488, 0.0847 g.

$C_{14}H_8O_5 \cdot (C_3H_7)_3N$ . Ber. Amin 35.84 %, gef. 35.17, 36.11 %.

Farbe des Salzes rotbraun.

Bei 176° und 1 Atm. Amindruck (Verf. A) war das Salz nicht daseinsfähig.

m) *prim.* N-Äthyl-piperidiniumsalz: Bei 18° in gesättigter Amin-Atmosphäre (Verf. C).

0.1614, 0.2431 g Salz verloren bei 140° 0.0488, 0.0749 g.

$C_{14}H_8O_5 \cdot C_2H_5N \cdot C_4H_9$ . Ber. Amin 30.62 %, gef. 30.23, 30.80 %.

Farbe des Salzes schwarzbraun, der Lösung purpurrot.

Den Kollegen W. Hückel und E. Müller bin ich für freundliche Auskünfte und Hinweise zu Dank verpflichtet.