JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

364. Band.

Mittheilung
aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

Zur Begründung der Oxoniumtheorie; von *Herman Decker* und *Theodor v. Fellenberg*.

(Eingelaufen am 21. September 1908).

1. Structurtheoretischer Beweis der Tetravalenz des Sauerstoffs.

Die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs wird beinahe seit einem halben Jahrhundert von den Forschern¹⁾, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, hauptsächlich aus allgemeinen Gründen und aus den Eigenschaften bestimmter Sauerstoffverbindungen hergeleitet. Speciell auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo 1874 zuerst von Adolf Baeyer und Emil Fischer krystallisirte Salze der Fluoresceïnreihe dargestellt worden sind, hat kurze Zeit nachher Friedel die Verbindung von Salzsäure und Dimethyläther als Dimethyloxoniumchlorid angesprochen mit richtiger Betonung der sich daraus ergebenden allgemeinen Auffassung des Sauerstoffs als Element, dessen Valenzwechsel eine Function der Temperatur ist. Erst 1899 wurde von Collie und Tickle

¹⁾ Die Literatur über mehrwerthigen Sauerstoff ist von Walden gesammelt worden. Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4185; 35, 1764.

wieder ein Versuch der weiteren Anwendung des vierwerthigen *basischen* Sauerstoffs zur Formulierung verschiedener Sauerstoffsalze gemacht und anschliessend daran auch der *tertiäre* mit drei Kohlenstoffvalenzen gebundene Sauerstoff von Kehrman in Formeln verwendet.

Baeyer und Villiger, Hewitt, Werner und viele Andere haben seitdem den basischen Sauerstoff in einer ansehnlichen Zahl von Verbindungen angenommen. Indessen ist auch Widerspruch laut geworden. Besonders nach der Entdeckung der basischen salzbildenden Eigenschaften des Kohlenstoffs; die es ermöglichten, alle bekannten Oxoniumverbindungen, entweder als Molecularverbindungen oder als Derivate des basischen Kohlenstoffs: als sogenannte Carboniumverbindungen aufzufassen, lag kein zwingender Grund mehr vor, die altgewohnten (übrigens recht unklaren)²⁾ Anschauungen über Additionsproducte durch Annahme einer Tetravalenz des Sauerstoffs zu ändern.

Aus dieser Sachlage erklärt es sich, dass Einer der ersten Vorkämpfer der Oxoniumtheorie Zweifel an derselben äusserte und die Mehrzahl der Organiker zur

²⁾ Wir stehen auf dem Standpunkte, dass alle sogenannten Molekularverbindungen, Doppelsalze, Additionsproducte, associirten Moleküle, Hydrate und Krystallverbindungen, im Sinne der allerdings zu erweiternden Structurtheorie, „Corps à classer“ sind und dass die Moleküle an ganz bestimmten Stellen verknüpft sind; so z. B. ist in den als hoffnungslos, im Sinne der Structurtheorie, öfters citirten Pikraten der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Pikrinsäure in ganz bestimmter Weise an den dreifach ungesättigten Kern gebunden und die definitive Feststellung der Structur nur eine Frage der Zeit. Jetzt kann man übrigens schon sagen, dass die Nitrogruppen einerseits und die ungesättigten Bindungen des aromatischen Kerns andererseits hier betheiligt sind. Die Chemie aller dieser Additionsproducte wird eben die Chemie der Partialvalenzen und der höheren Valenzen der Elemente werden. Paraffine treten weder als Krystallkohlenwasserstoffe auf, noch gehen sie Molekularverbindungen ein, weil sie den Typus des vollkommen gesättigten Körpers repräsentiren.

Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs als zu einer noch zu beweisenden Hypothese eine abwartende Stellung behielt.

Den strengen Beweis der Existenz des basischen vierwerthigen Sauerstoffs haben wir nun durch die Darstellung der den Salzen des Chinolins, Naphtochinolins und Phenanthridins äusserst ähnlichen isologen Sauerstoffsalzen, die als Derivate des

Phenopyryliums,

Naphtopyryliums

und Diphenopyryliums

aufgefasst werden müssen, erbracht.

Diese Salze lassen sich weder als die Säureadditionsproducte noch als Derivate des basischen Kohlenstoffs auffassen. Die Beweisführung bewegt sich also innerhalb der altbewährten Methoden der klassischen organischen Chemie, durch Darstellung und Analyse einer ganzen Anzahl von wohl definirten Verbindungen, deren Constitution sich nicht anders ausdrücken lässt, als unter Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs.

Der vierwerthige basische Sauerstoff muss daher im Gebäude der Structurtheorie neben dem fünfwerthigen Stickstoff, dem vierwerthigen Schwefel und dem dreiverthigen Jod als gleichberechtigter Baustein betrachtet werden.

2. Folgerungen und Postulate der Oxoniumtheorie.

Nach dem Vorausgehenden kommt allen von Collie und Tiele, Baeyer und Villiger, Hewitt und Werner, Fosse u. v. A. als Oxoniumsalze angesprochenen Verbindungen trotz späterer Zweifel und von den ursprünglichen abweichender Auffassungen diese Constitution zu, ebenso den Azoxoniumverbindungen von Kehrman,

soweit für deren Oxy- und Amino-derivate eine andere Formel ausgeschlossen erscheint.

Die Additionsproducte von Säuren an Wasser, Alkohole, Ketone und Aether, die bei niedriger Temperatur theilweise in Substanz bekannt sind, theilweise aber nur in Lösungen als in Dissociation begriffene Systeme müssen ebenfalls als Oxoniumverbindungen betrachtet werden. Wir schliessen uns hier vollkommen den Ansichten und Ausführungen von Archibald und McIntosh³⁾ an. Zum Verständniss der Eigenart dieser unbeständigen Oxoniumsalze der Fettreihe muss die isologe Stickstoffreihe herangezogen werden. Vergleicht man die Eigenschaften und das Verhalten der Ammoniumverbindungen mit den entsprechenden isologen Substanzen der Oxoniumreihe, so weit sie bekannt sind, so ergeben sich stets in engen Grenzen gleichbleibende „isologe Differenzen“; eine solche ist z. B. die Vertiefung der Farbe in der O-Reihe, dort, wo bereits in der N-Reihe Farbe nachweisbar ist, wie sie aus der in unserer früheren Abhandlung⁴⁾ zusammengestellten Tabelle zu ersehen ist.

Zwei allgemein gültige Sätze über solche isologen Differenzen lassen sich folgendermassen fassen:

1. *Die Oxoniumsalze werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert*; bei den Ammoniumsalzen sind die quaternären im allgemeinen nicht hydrolysirbar, während bei den übrigen diese Erscheinung in geringem Masse beobachtet werden kann. Dies verschiedene Verhalten ist leicht verständlich, da das *Wasser* den *Oxoniumsalzen* gegenüber dieselbe Rolle spielt, wie *Ammoniak* den isologen *Ammoniumsalzen* gegenüber.

Praktisch ergibt sich daraus die durch Erfahrung bestätigte Folgerung, dass die Oxoniumsalze nur in Gegenwart von freien Säuren in wässriger Lösung existenzfähig sind.

³⁾ Journ. of the chem. Soc. 85, 915. Proceedings 20, 139.

⁴⁾ H. Decker u. Th. v. Fellenberg, Ueber Phenopyrylium u. s. w. Diese Annalen 358, 293 (1907).

2. Alle Verbindungen, die ein Element von wechselnder Valenz in seinen höheren Valenzgraden enthalten, erleiden mit steigender Temperatur eine Veränderung, die stets in dem Sinne verläuft, dass in den neu entstandenen Producten das Element in einem niedrigeren Grade seiner Valenz enthalten ist. Aus dieser allgemeinen Thatsache ist die Regel oder das Gesetz abgeleitet worden, dass die secundären und höheren Valenzen mit erhöhter Temperatur ausser Wirkung treten, mit anderen Worten: steigende Temperatur bedingt Degradation der Valenz.

In der Ammoniumreihe führt die Degradation gewöhnlich (Ammoniumsalze) zu einer *Dissociation*. Doch findet auch einfach ein *Zerfall* in zwei Moleküle, die sich nicht mehr vereinigen, statt (quaternäre Ammoniumhydroxyde): sie kann auch in einer *intramolekularen* Umlagerung ihren Ausdruck finden (quaternäre Cyklammoniumbasen), oder in noch anderen Reactionen.

Alle diese Reactionen finden nun in den isologen Fällen der Oxoniumreihe in derselben Weise, aber einige hundert Grade (soweit sich das zusammenfassend schätzen lässt) *unterhalb* derjenigen Temperatur statt, bei der der gleiche Process sich bei den Ammoniumverbindungen abspielt, oder kurz ausgedrückt:

„Sauerstoff lüsst seine secundären Valenzen allgemein bei niedriger Temperatur ein als Stickstoff.“ Bei einer Temperatur, bei der Ammoniumverbindungen noch ganz beständig sind, können isologe Oxoniumverbindungen der Degradation anheimfallen oder nicht mehr existenzfähig sein; das ist der hauptsächlichste Grund der Unbeständigkeit der Oxoniumverbindungen. Der vierwerthige Schwefel steht in dieser Beziehung zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff.

Extrapolirt man nun mit Hülfe dieser beiden Sätze von den bekannten Verbindungen der Ammoniumreihe aus die Eigenschaften, die den unbekannten oder zweifel-

haften isologen Oxoniumverbindungen zukommen müssen, so ergibt sich Folgendes.

a) *Für Oxoniumhydroxyde* $R_1R_2R_3:O.OH$: Müssen sehr unbeständig sein bei gewöhnlicher Temperatur und sofort zerfallen, primäre in Alkohole und Wasser, secundäre in Aether und Wasser und tertiäre in Aether und Alkohole. Selbst bei den tertiären, die am beständigsten sein müssten, besteht wenig Aussicht, sie fassen zu können. Verhältnissmässig am meisten Chance, eine wässrige Lösung eines Oxoniumhydroxyds darzustellen, ist in der einfachsten Pyryliumreihe vorhanden.

b) *Für Oxoniumsalze* $R_1R_2R_3:O.Ac$: Nach den obigen Darlegungen muss angenommen werden, dass selbst in saurer wässriger Lösung ein Theil zu Oxoniumhydroxyden hydrolysirt ist. Dieser Theil zerfällt aber gemäss Satz 2 unter Valenzdegradation. Sobald also die überschüssige Säure nicht im Stande ist, das Oxoniumsalz aus den Producten der Valenzdegradation zu regeneriren, wird ein Oxoniumsalz in wässriger Lösung sich zersetzen. Die tertiären Pyryliumsalze, die wir beschrieben haben, sind nur deshalb einigermassen beständig, weil überschüssige Säure, die aus den Hydroxyden sofort durch Valenzdegradation entstehenden Pyranole wieder in Pyryliumsalze überführt. Beständiger sind dagegen die Oxoniumsalze bei Abwesenheit von Wasser, und es besteht die Hoffnung unter diesen Bedingungen, auch die bisher vollkommen unbekannten tertiären aliphatischen Salze in Substanz darzustellen. Jedenfalls wird es aber gelingen, aus ihren Zersetzungsproducten — Aethern und Säureestern — auf ihre Bildung bei gewissen Reactionen einen sicheren Schluss zu ziehen.

c) *Für wässrige Lösungen von Säuren*: Das einfachste Oxoniumhydroxyd $H_3O.OH$, das dem Ammoniumhydroxyd $H_4N.OH$ entspricht, muss bei Weitem unbeständiger als dieses sein und kann im flüssigen Wasser in nur sehr geringen Mengen, vielleicht im Verhältnisse der Leitfähigkeit des reinen Wassers, enthalten sein. Es sind

also leicht dissociirbare oder in Dissociation begriffene Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs, aber keine Oxoniumverbindungen, die den allergrössten Theil der Moleküle des „associirten“ flüssigen Wassers ausmachen.

Als einfachste Oxoniumsalze $H_3:O.Ac$, die den Salzen des Ammoniaks entsprechen, müssen die bekannten Hydrate der Mineralsäuren⁵⁾ und die in den wässrigen Lösungen derselben vorhandenen nicht isolirten Verbindungen interpretirt werden. So z. B. ist die wässrige Salzsäure ein in Dissociation begriffenes Oxoniumchlorid, also ein niederes Homologe des Friedel'schen Dimethyloxoniumchlorids, das nur in Gegenwart eines Ueberschusses von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und Druck existenzfähig ist. Da das flüssige Wasser keine wesentlichen Mengen Oxoniumhydroxyd enthält, muss bei Auflösung von Säuren in Wasser der Zerfall einer Anzahl von associirten Molekülen des Wassers stattfinden, also eine wesentliche Aenderung seiner Constitution bezw. des Gleichgewichts der einzelnen Arten von Molekülen, aus denen es besteht. In den verdünnten Lösungen von Salzsäure in Wasser ist Oxoniumchlorid anzunehmen, genau wie in den Lösungen von Salzsäure in flüssigem Ammoniak Salmiak angenommen wird und entgegen den Auffassungen der Ionentheorie. Solange die letztere die Frage nach der chemischen Rolle des

⁵⁾ Ebenso müssen die Hydrate und Lösungen der Alkali-hydroxyde und Salze aufgefasst werden, indem durch Dazwischenschieben oder Anlagerung eines oder mehrerer Moleküle H_2O unter Bethätigung der secundären O-Valenzen leicht dissociirbare Körper entstehen. Es bietet keine Schwierigkeit, überall Structurformeln aufzustellen, wohl aber unter ihnen die richtige Wahl zu treffen. Hier muss man der Worte Friedel's eingedenk bleiben, mit denen er seine Abhandlung über das Dimethyloxoniumchlorid schliesst.

„Je mehr das Princip der wechselnden Valenz und der secundären Valenzen sich zur Interpretation der Existenz einer grossen Anzahl von Verbindungen zu eignen scheint, um so vorsichtiger muss man in seiner Anwendung sein.“

Lösungsmittels stillschweigend umgeht, müssen ihre Ansprüche, chemische Thatsachen zu erklären, als ungerechtfertigt angesehen werden. Die Anzahl der offenbar zusammenhängenden Thatsachen aber, die die Ionentheorie mit Hülfe der von Faraday als glänzendes Mittel zur Veranschaulichung der Vorgänge bei der Elektrolyse geschaffenen Vorstellung der Ionen zusammenzufassen sucht, wird, wie es scheint, in der wechselnden Valenz bestimmter Atome des Lösungsmittels ihre Erklärung finden. Hierin liegt auch die grosse Bedeutung der Lehre von der Tetravalenz des Sauerstoffs. Sie ist berufen, die structurtheoretische Unterlage für die von Mendelejeff inaugurierte Hydrattheorie der wässrigen Lösungen und für das damit zusammenhängende Problem der Structur des flüssigen Wassers zu liefern.

d) *Für die Bildung und Verseifung von Mineralsäureestern:* Bei der Einwirkung von Mineralsäuren oder ihrer Ester auf primäre, secundäre und tertiäre Amine können die entstehenden Ammoniumsalze meistens in krystalinischer Form isolirt werden und bei höherer Temperatur ihre Zerfallsproducte unter dem Einflusse der Valenzdegradation verfolgt werden. Bei der Einwirkung jener Reagentien auf Alkohole und Aether (primäre und secundäre Oxine nach Blomstrand's Nomenclatur) ist die Bildung bis jetzt nicht isolirter Oxoniumsalze anzunehmen, denn die beobachteten Reactionsproducte entsprechen durchaus den Zerfallsproducten, die man in Folge der, bei niedriger Temperatur als in der isologen N-Reihe, einsetzenden Valenzdegradation derartiger Oxoniumsalze, erwarten muss.

Es hat sich ein grosses Thatsachenmaterial in der Literatur angehäuft, das hierher gehört. Wir wollen uns aber auf einige typische concrete Fälle beschränken, aus denen sich durch Ersatz der Alkyle und Säurereste durch äquivalente, alle anderen Fälle entwickeln lassen. Zugleich ist es aber nothwendig, die entsprechenden Verhältnisse in der Ammonium- und Sulfiniumreihe etwas

näher zu besprechen und auf einige allgemeine That-
sachen, deren Zusammenhang noch nicht in seiner vollen
Ausdehnung erkannt worden ist, und die sich in der
Oxoniumreihe wiederholen, hinzuweisen.

Betrachtet man die Gleichung I:

so hat man die Reaction, nach der mit Zeisel-Herzig
das Methyl am Stickstoff quantitativ bestimmt wird.

Dieselbe Gleichung lässt sich aber von rechts nach
links lesen und repräsentirt dann die erste Phase der
Hofmann'schen Methylierung des Ammoniaks.

Vorgreifend bemerken wir, dass sich aus diesen
Gleichungen die bedeutsame Thatsache ableitet: die in der
Mitte stehenden Ammoniumsalze können bei der Valenz-
degradation in *verschiedener* Richtung zerfallen. Wir nennen
diese Erscheinung, welche für das Verständniss des Ver-
haltens aller Oxoniumverbindungen von grösster Wichtig-
keit ist, „*Heterospasis*“, d. h. verschiedenartige Spaltung.
Man sieht, dass die vier Spaltstücke unseres Beispiels
sich nun kreuzweise vereinigen können unter secundärer
Bildung zweier neuer Salze, also in unserem Beispiel
Ammoniumjodid und Dimethylammoniumjodid. Derar-
tiges ist auch thatsächlich in vielen Fällen beobachtet
worden; wir kommen sogleich auf diesen Gegenstand
wieder zurück.

Betrachtet man nun den isologen Ansatz in der O-
Reihe II:

so ergibt sich von links nach rechts die bekannte
Bildung des Jodmethyls aus Alkohol bzw. die allgemeinste
Bildungsgleichung der Mineralsäureester. Von rechts nach
links gelesen, hat man die allgemeine Verseifungsreaction
der Mineralsäureester. Das Gleichgewicht, das sich in
einer Mischung von Säure und Alkohol einstellt, ist
danach durch die Heterospasis des Oxoniumsalzes be-
dingt. Die primären Oxoniumsalze, deren Bildung man

bei diesen Reactionen anzunehmen Grund hat, sind durchaus nicht etwa immer sogleich nach ihrer Entstehung der Zersetzung nach der einen oder der anderen Richtung unterworfen, vielmehr spricht Vieles dafür, dass sie in Gegenwart von überschüssiger Säure in den unter Wärmeentwicklung entstehenden Mischungen von Säuren mit Alkoholen vorliegen. Mit Wasser müssen dieselben in Folge der Hydrolysirbarkeit der Oxoniumsalze in Säure und Alkohol zerfallen, beim Erwärmen aber **nach** einer der beiden durch die Gleichung angegebenen Richtungen. Das entspricht dem thatsächlichen Verhalten dieser Mischungen. Andererseits kann man bei der Verseifung von Mineralsäureester constatiren, dass zuerst eine Lösung entsteht, in der Oxoniumsalz anzunehmen ist. Schüttelt man z. B. Dimethylsulfat mit Wasser bis zur Lösung, wobei saure Reaction eintritt, und fügt Jodkalium zu, so entwickelt sich sofort Jodmethyl. Die Reaction geht so glatt, dass sie zur Aufarbeitung der Jodrückstände im Laboratorium benutzt wurde. Feingepulvertes Jodkalium und wasserfreies Dimethylsulfat zeigen diese Reaction in der Kälte nicht im bemerkbaren Grade, und beim Siedepunkte des Dimethylsulfats findet sie nur langsam statt. Es ist also anzunehmen, dass Dimethylsulfat und Wasser zuerst methylschwefelsaures Methyloxonium geben, das sauer reagirt und mit Wasser oder Alkali sofort die freie Base — also Methylalkohol — abscheidet, während mit einem Ueberschuss von Jodkalium daraus durch doppelte Umsetzung das Jodhydrat des Methyloxoniums entsteht, dieses aber in Wasser und Methyljodid zerfällt.

e) *Für die Bildung und Verseifung von Aethern:*

Die Gleichungen III u. IV

entsprechen von links nach rechts dem Zeisel-Herzigen Process, von rechts nach links den verschiedenen Phasen der Hofmann'schen Reaction.

Die beiden Gleichungen sind der folgenden isolog, je nachdem man NH oder NCH₃ gleich O setzt.

Hier haben wir die allgemeine zuerst von Silva (Annal. de Chem. et. de Phys 7, 429; Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1352; 9, 852) beobachtete Verseifung der Aether durch Mineralsäuren, auf die auch die Zeisel-schen quantitativen Alkoxybestimmungen gegründet sind, während von rechts nach links die Bildungsgleichung der Aether sich ergibt.

So erhält man z. B. die Formel der technischen Darstellung von Aethyläther aus Weingeist und Schwefelsäure, die sich zuerst gemäss Gleichung II in Aethylschwefelsäure umsetzen, wenn man in Gleichung V an Stelle von J(CH₃) — SO₄H(C₂H₅) und an Stelle von Methylalkohol Weingeist setzt. Die continuirliche Form des technischen Processes, die auf dem hohen Siedepunkt der Schwefelsäure und ihrer Ester beruht, lässt sich bekanntlich auch mit anderen, und auch einbasischen Säuren, die diesen Bedingungen genügen, erreichen. So z. B. mit Benzolsulfonsäure (Kraft, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2830; Sagrebin, Centralbl. 1899, I, 1059) oder Methionsäure (Schröter u. Sonntag, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1921 [1908]). In der hier angedeuteten Form ist unsere Auffassung der technischen Darstellung des Aethyläthers bereits von Collie und Ticle ausgesprochen worden und stellt einen weiteren Ausbau der Williamson'schen Theorie vor. Bekanntlich kann man, wenn man die Temperatur des in Reaction begriffenen Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol vom Optimum (ca. 145°) auf ca. 120° sinken lässt, eine ziemliche Menge Alkohol zufügen, der bei dieser Temperatur weder als solcher entweicht, noch als Aether übergeht. Es war nach der bisherigen Auffassung nicht recht verständlich, in welcher Form der um 40° niedriger siedende Alkohol in dem Gemisch

⁶⁾ Entspricht dem Dimethyloxoniumchlorid von Friedel.

zurückgehalten wird. Nach obiger Interpretation der Williamson'schen Theorie ist diese Form die des *Diäthyl-oxoniumsulfats*.

Doch können wir nicht umhin, von der Oxoniumtheorie ganz absehend, zu bemerken, dass es uns durchaus nicht sicher erscheint, ob die Williamson'sche Auffassung wirklich vollkommen den sich abwickelnden Processen entspricht. Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass Aethylschwefelsäure mit Aethylalkohol sich bis zu einem gewissen Punkte in Diäthylsulfat umsetzt und *dieses* nun mit einem zweiten Molekül Alkohol unter Bildung von Aether und Aethylschwefelsäure reagirt. Das intermediäre Sauerstoffsalt nach der Oxoniumtheorie wäre dann *Diäthyl-oxoniumäthylsulfat*. Der seit dem 17. Jahrhundert bekannten und geübten Bereitung des „Schwefeläthers“ hängt noch immer Unklares an.

Die technische Darstellung von Chlormethyl nach Vincent durch Destillation von salzsaurem Trimethylamin ist ein schönes Beispiel für die Heterospasis. Die wiederholte Heterospasis und Wiedervereinigung der Spaltstücke zu neuen Salzen giebt dem Process folgende Gestalt.

Es wird auf diesem Wege bei Wiederholung des Processes praktisch alles Trimethylamin in Salmiak und Chlormethyl⁷⁾ übergeführt (Jahresber. 1878, 1137; Bull. de la soc. chim. **30**, 187 [1878]).

⁷⁾ Vincent's Darstellungsmethode des Chlormethyls war bereits in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts eine wichtige industrielle Quelle für dieses Methylirungsmittel. Es ist daher etwas verspätet, wenn v. Braun (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2131 [1908]) hervorhebt, die von ihm ausgearbeiteten bequemen Darstellungsverfahren von Bromacetonitril und Jodacetonitril wären die ersten Beispiele für die Verwerthung des Zerfalls einer Ammoniumhalogenverbindung zur Darstellung eines Halogenalkyls. Dem Autor ist

Ein ähnlicher auf Heterospasis beruhender Vorgang ist der Zerfall bromwasserstoffsauen Dimethylanilins in Dimethylanilin und Bromwasserstoffsäure einerseits und Methylanilin und Methylbromid anderseits. Aus den Spaltstücken entsteht Trimethyl-phenylammoniumbromid (Staedel, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1947 [1886]).

Busse und Krauth (Diese Annalen **177**, 272) fanden bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylalkohol—Jodäthyl und Methyläther, Sylva (Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 852), dass Methyläthyläther mit Jodwasserstoff glatt in Jodmethyl und Aethylalkohol zerfällt. Diese Thatsache findet in folgender Formel ihre Erklärung.

Hier muss angenommen werden, dass die Heterospasis in *drei* Richtungen stattfindet, ein ähnlicher Fall in der N-Reihe ist weiter unten angeführt.

Von Sylva und von Lippert (Diese Annalen **276**, 197) sind Regeln aufgestellt worden, um zu bestimmen, mit welchem Alkyl der Säurerest bei der Verseifung der asymmetrischen Aether weggeht. Aus obigen Beispielen ist aber zu ersehen, dass diese Regeln wohl kaum streng zutreffen werden und es, ebenso wie in der N-Reihe, Fälle geben wird, wo Heterospasis eintritt und alle möglichen Spaltungsstücke auftreten werden.

f) *Für die Frage nach der Existenz der tertiären aliphatischen Oxoniumsalze.* Die Bildungs- und Zersetzungs-gleichung der quaternären Ammoniumjodide erhält, wenn vier verschiedene Radicale am Stickstoff stehen, unter

auch offenbar eine Abhandlung von Jones und Hill (Journ. of the chem. Soc. **91**, 2083) entgangen, die die *Verdrängung* eines Alkyls durch ein anderes, also die endgültige Form der v. Braun beschriebenen Methode an Hand einfachster Beispiele behandelt.

Annahme der Heterospasis nach allen Richtungen folgende allgemeinste Gestalt:

$$N \begin{array}{l} \cdot R_1 \\ \cdot R_2 \\ \cdot R_3 \\ \cdot R_4 \\ \cdot Ac \end{array} \left\{ \begin{array}{l} = NR_1R_2R_3 + AcR_4 \\ = NR_1R_2R_4 + AcR_3 \\ = NR_1R_3R_4 + AcR_2 \\ = NR_2R_3R_4 + AcR_1 \end{array} \right.$$

Es ist seit langem bekannt, dass man ein quaternäres Salz auf den vier verschiedenen Wegen, die die Gleichungen, von rechts nach links gelesen, angeben, darstellen kann. Es ist aber verhältnissmässig nicht lange her, dass man auch einen Zerfall nach verschiedenen Richtungen (Heterospasis) beobachtet hat, im Sinne der Gleichung von links nach rechts, und zwar ist dieses Verhalten zuerst aus der Arbeit von Collie und Schryver (Journ. of the chem. Soc. **57**, 775 [1900]) mit Sicherheit gefolgert worden. Die Begleiterscheinungen der Heterospasis, das Auftreten neuer Ammoniumsalze, die durch Vereinigung der Spaltstücke entstehen, hat dann von Wedekind ihre richtige Erklärung gefunden. Dieser Autor hat für den fraglichen Vorgang die nicht ganz zutreffende Bezeichnung „doppelte Dissociation“ gewählt, indem wohl „Dissociation“ als gleichbedeutend mit „Zerfall“ gebraucht worden ist. Unter Dissociation wird aber ein bestimmter umkehrbarer Process, der beim Zurückkehren auf Anfangstemperatur und -Druck den Anfangszustand wieder erstehen lässt, verstanden. Sowohl für die von Wedekind beobachteten Fälle als für die hier behandelten trifft dieses nicht zu. Wir haben deshalb auch den Ausdruck „Heterospasis“⁸⁾, der die Ursache und den

⁸⁾ Die Ursache der Heterospasis muss entweder darin gesucht werden, dass die einzelnen Moleküle, wie auch die kinetische Gastheorie annimmt, von der mittleren Temperatur verschieden weit abweichen, oder aber darin, dass sie im Momente des Zerfalls einander nicht gleich, sondern isomer sind, und zwar würde es sich hier um eine Art mobiler Isomerie handeln, die so zu denken ist, dass die einzelnen Atome innerhalb der Grenze, die eine sterische Formel giebt, Bewegungen ausführen (pendeln) und sich bald dem

Kern der ganzen Erscheinung klar erfasst, und eine weitere Anwendung erlaubt, eingeführt. Das Vorkommen der Heterospasis beim Zerfall der quartären Salze ist mehrfach beobachtet worden, und scheint keine Ausnahme zu bilden. v. Braun hat neulich einen Fall beobachtet, in dem man die Heterospasis nach drei Richtungen annehmen kann. (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2131. Dort findet sich eine Zusammenstellung anderer bekannter Fälle.)

Aus der oben angeführten allgemeinsten Gleichung kann man ohne Weiteres sämtliche oben besprochenen Reactionen durch Ersatz von R_1 , R_2 , R_3 , R_4 durch verschiedene Alkyle oder Wasserstoff und durch Ersatz von NR_1 durch S oder O ableiten. Man sieht nun leicht ein, wie durch Einwirkung eines absichtlich im Ueberschuss zugesetzten Säureesters in den Temperaturintervallen der Valenzdegradation die *Verdrängung* der Alkyle eines Oxoniumsalzes durch diejenigen des Säureesters stattfinden kann. Das kann natürlich sowohl bei solchen Salzen vor sich gehen, die Heterospasis erleiden, als auch bei solchen, die nur nach einer Richtung zerfallen.

Das älteste Beispiel für Verdrängung ist wohl von Cahours (Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 826 [1874]) in der S-Reihe gefunden worden; der Autor erhielt aus Jod-

einen, bald dem anderen Atom näheru. Je nachdem in welcher Lage auf seiner Bahn das Atom bei der Spaltung des Moleküls überrascht wird, würde es sich bald mit dem einem, bald mit dem anderen benachbarten Atom abspalten. Höchst interessant ist die Beobachtung von Collie und Schryver, dass die Ammoniumhydroxyde sich gewöhnlich in anderer Richtung spalten als die entsprechenden Salze; während nämlich der Säurerest sich gewöhnlich mit dem kleinsten Molekül abspaltet, geht der Hydroxylrest mit dem grössten weg. Dieser Umstand hat eine einschneidende Bedeutung für die Oniumchemie. Durch denselben wird die sogenannte Hofmann'sche erschöpfende Methylierung ermöglicht. Die Ringöffnung der cyklischen hydrirten Ammoniumbasen, die Cyklammonium-cyklaminolumlagerung und die Umlagerung der cyklischen Oxoniumsalze in Carbinole beruhen ebenfalls darauf.

methyl und Dibenzylsulfid — Jodbenzyl und Trimethylsulfoniumjodid. Da aber Brombenzyl und Dimethylsulfid—Trimethylsulfoniumbromid und Benzylmethylsulfin geben, ist anzunehmen, dass die gemischten Sulfoniumhalogenide der Heterospasis zugänglich sind.

In der Ammoniumreihe ist die Verdrängung von Roland Scholl und Wilhelm Noerr in ihrer Abhandlung über die Einwirkung von Bromcyan auf Dimethylanilin (Ber. **33**, 1551 [1900]) mit Berücksichtigung der älteren zerstreuten Beobachtungen von Claus und Rautenburg, Staedel und Sufermann, Bischoff, Hess u. s. w. besprochen worden. An Hand der oben gegebenen Entwicklungen wird es verständlich, wie nach den Versuchen von Klinger und Maassen (Diese Annalen **252**, 257) Trimethylsulfoniumjodid mit Weingeist — Triäthylsulfoniumjodid und Holzgeist, Triäthylsulfoniumjodid und Holzgeist aber wieder Trimethylsulfoniumjodid und Weingeist geben.

Es gelingt bekanntlich nicht, die Hofmann'sche Methode der Alkylierung von Aminen so zu leiten, dass sie bei der ersten Phase stehen bliebe. Die hier gegebenen Gesichtspunkte lassen eine Erklärung zu, weshalb bei einem Ueberschuss von Jodmethyl und wenig Ammoniak sich dennoch stets das quaternäre Salz bildet, während nach den bis jetzt gültigen Anschauungen sich nur das primäre bilden sollte.

Eine sehr exacte experimentelle Behandlung hat die Verdrängung neuerdings (Jones und Hill, Journ. of the chem. Soc. **91**, 2083 [1907]; vergl. ebenda Proc. **17**, 209 [1901]; **87**, 1726 [1905]) gefunden.

Für die soeben geschilderte Bildung und den Zerfall der quaternären Ammoniumsalze und der tertiären Sulfoniumsalze haben wir keine bekannte Analogie in der O-Reihe. Es sind nicht nur keine Anlagerungsproducte von Mineralsäureestern an Aether (tertiäre aliphatische Oxoniumsalze) bekannt, sondern wir haben auch in der Litteratur keine Andeutung finden können, dass zwischen

diesen Körperklassen irgend eine Reaction beobachtet⁹⁾ oder vermuthet worden ist.

Dieser Umstand kann nicht gegen die Oxoniumtheorie ins Feld geführt werden, denn es sind viele Beispiele von tertiären Aminen (sogenannten innerten Basen) bekannt, bei denen die Addition von Säureestern entweder gar nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen stattfindet, und ein ähnliches Verhalten würde bei den weniger basischen secundären Oxinen nichts Auffallendes haben. Indessen würde der Nachweis einer Reaction im angedeuteten Sinne die letzte Lücke in der Oxoniumreihe, die der Vergleich mit den isologen Ammonium- und Sulfiniumverbindungen ergibt, ausfüllen. Sehen wir von den durchaus nicht aussichtslosen Versuchen, aliphatische tertiäre Oxoniumsalze (z. B. in Form von Doppelsalzen) in Substanz darzustellen, ab, so bleibt noch der näherliegende Weg übrig, ihre vorübergehende Existenz aus den Zerfallsproducten nachzuweisen. In der That lassen die oben angeführten Entwicklungen und Beispiele es möglich erscheinen, dass bei geeigneter Wahl von Aether und Mineralsäureester die Verdrängung der Alkyle oder ihr Austausch sich nachweisen lassen wird.

3. Vereinfachte Synthese von Pheno- und Naphthopyryliumsalzen.

Die Thatsache, dass Benzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen, die eine saure Methylengruppe enthalten, eben

⁹⁾ Vielleicht ist die von Kehrman beobachtete Anlagerung von Dimethylsulfat an Dimethylpyron eine derartige Reaction. Wir fassen den entstehenden Körper als 4-Methoxypyryliumsalz auf, und seine Entstehung analog der Anlagerung von Jodmethyl an N-Alkyl-4-pyridon. Nimmt man für Pyron die Ketoformel an, so muss eine derartige Anlagerung von Säureester an den Brückensauerstoff, wie wir sie oben suchen, die primäre Reaction sein. Anders aber würden sich diese Vorgänge darstellen, wenn man Collie's neue Formel (*Journ. of chem. Soc.* 85, 974 [1904]) für Pyron annimmt.

so gut vermittels Säuren zur Condensation gebracht werden kann, wie in alkalischer Lösung, ist seit langem bekannt und hat schon öfters zur Darstellung der ungesättigten Benzalketone gedient. Vergebens würde man aber in der Litteratur nach einem Beispiel suchen, wo *Salicylaldehyd* eine derartige Condensation in *saurer* Lösung eingegangen wäre. In alkalischer Lösung wurden hierbei die o-Cumaraldehyde und Cumarketone gewonnen. Nachdem wir aber 1906¹⁰⁾ gefunden hatten, dass die letztgenannten mit concentrirter Salzsäure spielend leicht zu Phenopyryliumsalzen schliessen, war auch die Ursache dieser Lücke klar: Säuren bewirkten die primäre Condensation beim Salicylaldehyd ebenso gut wie beim Benzaldehyd; die entstehenden Cumaraldehyde und -ketone konnten aber nicht gefasst werden, da sie in Gegenwart von Säuren sofort weiter zu den Oxoniumsalzen condensirt werden; letztere entgingen aber der Aufmerksamkeit der Beobachter, weil ohne Oxoniumtheorie Niemand leicht wasserlösliche salzartige Verbindungen als Reactionsproduct erwarten konnte.

Weiter unten ist nun an einer Anzahl von Beispielen gezeigt, wie die Phenopyryliumsynthese von Decker und v. Fellenberg (Diese Annalen 356, 287) aus Orthocumaraldehyden und -ketonen ganz allgemein in der bequemen Weise ausgeführt werden kann, dass man, statt letztere erst zu isoliren, die Ausgangsmaterialien, aus denen sie entstehen, also einerseits Salicylaldehyd und seine Derivate und andererseits beliebige, eine saure Methylengruppe neben der Carbonylgruppe enthaltende Aldehyde oder Ketone der fetten oder aromatischen Reihe, *in einer Operation* durch Schwefelsäure oder Salzsäure zu den Oxoniumsalzen condensiren kann.

Die in dieser vereinfachten Form elegant verlaufende Synthese wird durch folgende Formeln illustirt:

¹⁰⁾ Chemiker-Zeitung 1906, Nr. 80, S. 982.

Da einerseits die verschiedenen Derivate, Homologe und Substitutionsproducte des Salicylaldehyds, zu den leicht darstellbaren Körpern gehören und die zweiten Componenten in grosser Anzahl zugänglich sind, so ist durch diese Form der Synthese der Ausbau der Phenopyryliumreihe in derselben Weise ermöglicht, wie es mit der isologen Chinolinreihe seiner Zeit geschehen ist.¹¹⁾

Uebrigens war aus zwei Angaben in der Litteratur zu ersehen, dass diese Synthese bereits benutzt worden ist, allerdings ohne dass sich die betreffenden Autoren über ihren Verlauf und die Natur der entstehenden Verbindung klar geworden waren.

Erstens giebt Fabinyi¹²⁾ an, dass er mittelst Schwefelsäure aus einem Gemisch von Aceton und Salicylaldehyd denselben rothen Farbstoff, das *Ceracidin*, erhalten hatte, wie aus Methylcumarketon. Nun entsteht aus letzterem mit Säuren, wie wir neulich¹³⁾ zeigten, das Methyl(2)-phenopyryliumsalz, und dieses giebt ebenfalls das *Ceracidin*, wenn man es in schwach saurer Lösung erwärmt. Daraus folgt, dass bei dem Verfahren von Fabinyi aus Aceton und Salicylaldehyd mit Schwefelsäure primär das Oxoniumsalz entsteht.

Der zweite Fall ist die 1881 von Nencki und Mitarbeitern entdeckte Synthese des Phenaceteins, des Reseceteins u. s. w. aus Phenol und Oxyphenolen, Essigsäure und Zinkchlorid. Die Constitution dieser Farbstoffe ist von Bülow¹⁴⁾ aufgeklärt worden, der auch

¹¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3815.

¹²⁾ D. R. P. 110520.

¹³⁾ Diese Annalen a. a. O.

¹⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 730 (1903); **37**, 364 (1904).

eine zweite Synthese für dieselben gefunden hat. Da die Bülow'schen Anhydropyranolsalze als Pyryliumsalze¹⁵⁾ aufzufassen sind, muss die Formel der Farbstoffsalze dem entsprechend formuliert werden, und Nencki's Synthese erscheint als besonderer Fall der hier geschilderten Synthese, wie folgende Formeln für die Bildung des *Phenaceteins* aus je 2 Mol. ortho- und para-Oxyacetophenon zeigen

Die Synthese des Phenaceteins u. s. w. nach Nencki-Sieber erscheint nun als vollkommen analog der Synthese des Flavanilins aus Acetanilid bzw. aus seinen Umlagerungsproducten: para- und ortho-Amidoacetophenon.

Perkin, Robinson und Turner¹⁶⁾ haben durch saure Condensation von Salicylaldehyd und Resorcyaldehyd einerseits und Hydrindon und anderen Ketonen andererseits ebenfalls Phenopyryliumderivate gewonnen, denen diese Autoren eine chinoide, von unserer unwesentlich abweichende Formel geben. Der eine von uns hat a. a. O.¹⁷⁾ bereits Gelegenheit genommen, auf das Unzutreffende dieser Modification hinzuweisen.

Allgemeine

Eigenschaften der Pheno- und Naphtopyryliumsalze.

Die Lösungen der Oxoniumchloride in 10—15% iger Salzsäure sind meistens gelb gefärbt und lassen beim Verdünnen mit viel Wasser oder beim theilweisen Abstumpfen der Säure unter Entfärbung der Lösung die

¹⁵⁾ H. Decker und Heinrich Felser, ebenda **41**, 2989 (1908); s. a. Perkin und Robinson, Chem. Soc. **92**, 1086 (1908).

¹⁶⁾ Trans. of the chem. Soc. **93**, 1086 (1908); Proc. **23**, 149 (1907).

¹⁷⁾ H. D. und Heinrich Felser a. a. O.

farblosen, in Wasser unlöslichen Carbinole in flüssigem oder krystallinischem Zustande ausfallen. Stets kann man letztere mittelst Aether oder Benzol vollständig ausschütteln. In manchen Fällen kann man aus der Chloridlösung durch Ausfällen mit festem Jodkalium das tiefer gefärbte Jodid darstellen oder mit Pikrinsäure das Pikrat. Sehr leicht bilden sich die bedeutend schwerer löslichen Doppelsalze mit Platinchlorid, Goldchlorid, Eisenchlorid u. s. w.; die Ferrichloride haben wir in allen Fällen isolirt und analysirt. Die Salze und Doppelsalze sind unlöslich in absolutem Aether, Benzol und Ligroin, löslich in angesäuertem Alkohol und Wasser und in Aceton und Essigsäure. Bei längerem Kochen in diesen Lösungsmitteln erfolgt aber gewöhnlich Zersetzung unter Bildung höhermolekularer Verbindungen, die wahrscheinlich Condensationsproducte der Carbinole sind. Wir zweifeln nicht daran, dass die Phenopyryliumsalze sich in Bezug auf ihre Leitfähigkeit wie Ammoniumsalze und Sulfoniumsalze verhalten werden.

4. Versuche in der Phenopyryliumreihe.

Condensation von Acetaldehyd mit Salicylaldehyd.

Die Salze des nicht substituirten Phenopyryliums haben wir früher auf dem umständlichen Weg vom Helicin aus über den Glucocumaraldehyd gewonnen. Durch directe Condensation der beiden in der Ueberschrift genannten Aldehyde mittels Salzsäure erhält man geringe Ausbeuten von in Form des Eisensalzes isolirbarem Phenopyrylium. Bessere Resultate erzielten wir bei Anwendung von 70%iger Schwefelsäure. 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd werden mit der 5fachen Menge Schwefelsäure geschüttelt und $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt. Man fällt mit Salzsäure die Harze aus und schlägt mit festem Eisenchlorid das früher beschriebene Eisensalz nieder. Die Ausbeuten betragen 10% der Theorie und werden

sich durch weitere Ausarbeitung des Verfahrens noch erhöhen lassen.

Das Eisenchloriddoppelsalz ist unbedeutend tiefer gefärbt als die Ferrichloride des Chinolinchlorhydrats und des Chinolinchlormethylats, die wir zum Vergleiche dargestellt haben. An einen verschiedenen Bau der sich sehr ähnlich sehenden isologen Salze ist nicht zu denken.

An feuchter Luft zersetzt sich das Ferrichlorid allmählich unter Schwarzfärbung und Verlust von Chlorwasserstoff. Es entwickelt sich ein starker Geruch nach Cumarin, das in Substanz heraussublimirt werden kann. Dieser Vorgang ist durchaus analog der früher von dem einen von uns beobachteten Oxydation von quartären Chinoliniumsalzen zu Chinolonen, oder, um ein noch näherliegendes Beispiel zu nehmen, der Oxydation des Xanthylumchlorids zu Xanthon und ist so aufzufassen, dass das durch die Feuchtigkeit der Luft entstehende Carbinol, das Phenopyranol (2), sich zu Phenopyron (2) d. h. zum Cumarin oxydirt. Selbstverständlich liegt hier eine allgemeine Reaction vor, die wir gelegentlich weiter verfolgen werden.

Salicylaldehyd und Aceton.

Die Condensation führt — mit Salzsäure oder 70% iger Schwefelsäure angesetzt — neben vielen Nebenproducten zu den früher beschriebenen *Methyl(2)-phenopyryliumsalzen*, die durch fractionirte Fällung mit Eisenchlorid isolirt werden können. Bei einem Ueberschuss von Aceton entsteht ein schwer lösliches dunkelrothes Eisendoppelsalz von bedeutend höherem Schmelzpunkte. Die nähere Untersuchung, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Heinrich Felser ausgeführt hat, ergab, dass dieses aus dem *Dicumarketon*, dem Einwirkungsproducte von

2 Mol. Salicylaldehyd auf 1 Mol. Aceton, entstanden ist, und sich von einem o-Oxystyryl(2)-phenopyrylium(I) ableitet. Die Carbinolbase dieses rothen Salzes geht sofort unter Ringschluss und Wasserabspaltung in einen farblosen inneren Aether über, den wir „Diphenospiropyran“ (Formel II) genannt haben, und der mit Säuren die Oxoniumsalze zurückgibt.

Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind a. a. O. beschrieben worden.

Methyläthylketon und Salicylaldehyd.

Das Methyläthylketon kann sich auf zweierlei Weise (Harries und Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 970) mit Salicylaldehyd condensiren, je nachdem das Methylen oder das Methyl in Reaction tritt. Es würde nach dem Ringschluss im ersten Falle ein 2,3-Dimethylphenopyryliumsalz, im zweiten Falle ein 2-Aethyl-derivat entstehen. Harries und Müller haben nun für die Reaction zwischen Benzaldehyd und diesem Keton nachgewiesen, dass der erste Fall mit Salzsäure als Condensationsmittel, der zweite Fall bei Anwendung von Natronlauge eintritt. Auf diese Regelmässigkeit uns stützend, haben wir auch den beiden isomeren Oxoniumsalzen, die wir auf den zwei Wegen erhalten haben, die entsprechenden Formeln zugeschrieben, obgleich der Schluss nicht ganz streng ist. Es ist nämlich aus vorliegender Arbeit zu ersehen, dass Salicylaldehyd unter Umständen auch in saurer Lösung mit dem Methyl reagiren kann, während andererseits es nicht ausgeschlossen erscheint, dass Natronlauge eine Methylencondensation bewirken kann.

o-Oxy- α -benzaläthylmethylketon¹⁸⁾

14,4 g Methyläthylketon (1 Mol.), 24,6 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 120 ccm Alkohol werden mit 20 g Natriumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, versetzt. (Vergl. Bablich u. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 233.)

Es entsteht ein gelber bis rother Krystallbrei; nach einigen Minuten erwärmt sich die Masse merkbar und die Krystalle gehen wieder theilweise in Lösung; nach 2 Tagen ist der Geruch nach Keton nur noch schwach. Man verdünnt nun auf 3 Liter Wasser und filtrirt von einer sehr geringen Menge eines ausgeschiedenen Körpers ab.

Beim Versetzen mit Salzsäure fällt Oxybenzaläthylmethylketon als gelber, krystallinischer Körper aus, durch anwesenden Salicylaldehyd von etwas harziger Beschaffenheit. Der Salicylaldehyd wird durch Leiten von Wasserdampf über das trockne Product abgetrieben. Beim Abkühlen krystallisirt aus der wässrigen Lösung das Keton in farblosen Schuppen aus; die Hauptmenge befindet sich als dunkelrothes Harz am Boden des Gefäßes. Es wird im Luftstrom getrocknet, mehrmals aus kochendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 101° (corr.).

0,1063 g Substanz gaben 0,2922 CO₂ und 0,0672 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	74,96	74,97
H	6,87	7,07

Daneben gewinnt man bei der Krystallisation eine geringe Menge eines in Benzol bedeutend schwerer löslichen Körpers. Durch Umkrystallisiren desselben aus

¹⁸⁾ Nach der Nomenclatur von Harries und Müller.

Eisessig erhält man gelbe Blättchen vom Schmelzp. 246 bis 247° (corr.). In concentrirter Salzsäure lösen sie sich nicht, wohl aber in englischer Schwefelsäure mit gelber Farbe; bei Wasserzusatz fällt der Körper unverändert aus. In 10 % iger Natronlauge löst er sich spielend leicht und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0,0939 g Substanz gaben 0,2689 CO₂ und 0,0552 H₂O.

C 78,10, H 6,52.

Die wahrscheinlichste Formel ist C₂₂H₂₂O₃ (C 79 %; H 6,52 %) aus 2 Mol. des Ketons durch Condensation entstanden; wir haben den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Aethyl (2)-phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz

o-Oxy- α -benzaläthylmethylketon wird mit rauchender Salzsäure einige Minuten erwärmt, die Lösung mit dem gleichen Volumen 12 % iger Salzsäure versetzt und nach dem Abkühlen von einem ungelösten, harzigen Rückstand abfiltrirt. Derselbe besteht grösstentheils aus einem rothen Farbstoff.

Man fügt nun zu der rothgefärbten Lösung tropfenweise eine concentrirte salzsaure Eisenchloridlösung, schüttelt jedesmal kräftig um, damit sich die dunkelgefärbten Verunreinigungen zusammenballen, und filtrirt. Durch solche fractionirte Fällung werden zuerst flüssige, dann harzige, sodann krystallinische, dunkle Ausscheidungen erhalten. Die weiteren Fractionen fallen hellroth und schliesslich gelb aus. Ist dieser Punkt erreicht, so fällt man mit viel überschüssigem festem Eisenchlorid den Rest des Eisensalzes in Form grosser hellgelber Schuppen. Nach dem Absaugen bilden sie

fleischfarbige Krusten, die bei 65° zu sintern beginnen und bei $68-70^{\circ}$ (corr.) schmelzen; am Lichte färben sie sich nach einiger Zeit grün. Gegen Wasser ist der Körper sehr empfindlich; an feuchter Luft verwandelt er sich schon nach einigen Stunden in ein dunkelgefärbtes Harz. Es gelingt nicht, das Doppelsalz aus Eisessig umzukrystallisiren, da hierbei dunkle Harze mit entstehen. Das Präparat hatte sich nach 3 Monaten vollständig zersetzt.

Nach dem Trocknen im Exsiccator bis zu constantem Gewicht wird das Eisensalz analysirt.

0,1784 g Substanz gaben 0,2415 CO_2 und 0,0502 H_2O .

0,0978 g „ „ 0,1505 AgCl und 0,0227 Fe_2O_3 .

	Ber. für	Gef.
	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl} \cdot \text{FeCl}_3$	
C	36,99	36,92
H	3,11	3,15
Cl	39,74	38,05
Fe	15,69	16,25

Die Eisen- und Chlorbestimmung wurde eine Woche später ausgeführt als die Verbrennung. Inzwischen hatte sich das Product dunkel gefärbt und schien Salzsäure verloren zu haben.

Dimethyl (2,3)-phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz

In ein Gemisch von 20,5 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 12 g Methyläthylketon (1 Mol.) wird unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbt sich blutroth; nach einiger Zeit scheidet sich ein Krystallbrei aus, vermuthlich das Oxoniumchlorid. Nach 2 Tagen ist das Product dickflüssig, durchsetzt mit Kryställchen; es riecht intensiv nach Mesityloxyd bezw. dessen höheren Homologen.

Die Reaktionsmasse wird mit 5 % iger Natronlauge verrieben, das ausfallende Harz mit Wasser gewaschen, mit concentrirter Salzsäure aufgeköcht, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach kräftigem Umschütteln vom ungelösten Harz abfiltrirt. Dieses Harz besteht grösstentheils aus einem rothen Farbstoff, der beim Umlösen aus Eisessig im Verlaufe mehrerer Wochen krystallisirt. Die Lösung wird fractionirt mit Eisenchlorid gefällt und so nach Abscheidung der Verunreinigungen das hellgelbe Eisensalz in feinen Schüppchen erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig werden lange, gelbe Nadeln gewonnen, die bei 112° zu sintern beginnen und bei $117-118^{\circ}$ (corr.) schmelzen. Es wurden 9 g reines Product erhalten, was einer Ausbeute von 15 % entspricht. Das Salz färbt sich leicht grün, ist aber gegen Feuchtigkeit und Luft bedeutend weniger empfindlich, als das oben beschriebene Isomere. Nach 3 Monaten hatte sich das Präparat kaum verändert.

Der Körper wurde im Exsiccator mit Natron bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt.

0,2476 g Substanz gaben 0,3367 CO_2 und 0,0713 H_2O .
 0,1908 g „ „ 0,3067 AgCl und 0,0422 Fe_2O_3 .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl} \cdot \text{FeCl}_2$	Gef.
C	36,99	37,09
H	3,11	3,22
Cl	39,74	39,86
Fe	15,69	15,48

Wird das Eisensalz in etwas Aceton gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sich aus der milchigen Lösung die Base, wahrscheinlich

Dimethylphenopyranol, , weiss ab; daraus

lässt sich durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Eisenchlorid ein sehr reines Eisendoppelsalz gewinnen. Die Base färbt sich in kurzer Zeit violettgrau, sie geht anscheinend allmählich in einen Farbstoff über.

Valeraldehyd und Salicylaldehyd.*Isopropyl (2)-phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz*

4,6 g Valeraldehyd (1 Mol.) werden mit 6,8 g Salicylaldehyd (1 Mol.) unter Eiskühlung mit Salzsäuregas condensirt. Es scheidet sich eine helle Schicht von der rothen Hauptmasse ab. Nach 1 wöchigem Stehen, wobei in den ersten Tagen häufig geschüttelt wird, kocht man das Product mit conc. Salzsäure aus. Aus der salzsauren Lösung fällt man mit Eisenchlorid eine geringe Menge eines Oels und darauf 0,1 g des gelben Eisensalzes = 0,5 % Ausbeute. Aus Eisessig krystallisirt es in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 75,5—76,5° (corr.). Es ist ziemlich beständig an der Luft. Nach 4 Monaten hatte es sich dunkelgrün gefärbt, ohne seine krystallinische Structur zu verändern.

Nach dem Trocknen im Exsiccator bis zu constantem Gewicht wird das Salz analysirt.

0,0540 g Substanz gaben 0,0837 AgCl und 0,0123 Fe₂O₃.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ OCl·FeCl ₃	Gef.
Cl	38,24	38,20
Fe	15,10	15,90

Diäthylketon und Salicylaldehyd.*Aethyl (2)-methyl (3)-phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz*

7,2 g Salicylaldehyd werden mit 5 g Diäthylketon durch Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung mit Eis condensirt. Die tiefrothe syrupöse Lösung wird am nächsten Tag mit 80 ccm Salzsäure von 25 % einige Zeit erwärmt und nach dem Abkühlen fractionirt mit Eisenchlorid gefällt (s. o.). Man erhält so hellgelbe Nadelchen des Eisensalzes, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig prachttvolle, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpt. 86,5—87,5° (corr.).

Die unreinen, zuerst gefällten Fractionen lassen sich gut reinigen durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Man erhält so 3 g festes Product = 14 % der theoretischen Ausbeute, neben einer grösseren Menge Oel. Das Salz ist beständiger als die niederen Glieder der Reihe. An der Luft verwandelt es sich aber auch nach einigen Tagen in einen violetten Farbstoff, während es im verschlossenen Gefäss Monate lang ohne Aenderung aufgehoben werden kann.

Die Analyse wird nach dem Trocknen bis zu constantem Gewicht ausgeführt.

0,2072 g Substanz gaben 0,2916 CO₂ und 0,0646 H₂O.
0,2007 g „ „ 0,3112 AgCl und 0,0429 Fe₂O₃.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ OCl ₂ .FeCl ₃	Gef.
C	38,82	38,38
H	3,53	3,49
Cl	38,23	38,34
Fe	15,10	14,96

Durch Lösen des Eisenchloriddoppelsalzes in Eisessig und Fällen mit Wasser erhält man auch hier farblose Nadelchen des Carbinols *Aethyl (2)-methyl (3)-phenopyranol*

, die beim Trocknen einen Schein ins Röthliche annehmen; sie schmelzen unscharf bei ca. 70 bis 72° (corr.).

Dipropylketon und Salicylaldehyd.

In eine Mischung von 5,4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 5 g Dipropylketon (1 Mol.) wird bei 0° Salzsäuregas eingeleitet; nach 2 Tagen haben sich aus der dickflüssigen, dunkelrothen Masse *farblose Krystalle* abgeschieden; dieselben vermehren sich mit der Zeit noch bedeutend. Nach 17 Tagen wird das Product mit 15 bis 20 ccm 36 % iger Salzsäure kräftig geschüttelt, mit dem gleichen Volumen 12 % iger Salzsäure verdünnt, filtrirt, die zurückbleibenden Krystalle mit Wasser gewaschen; man erhält 2 g davon.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren hat man farblose, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 106—107° (corr.); ihre Mutterlauge enthält ein Oel, welches intensiv nach Kaffee riecht. Die Krystalle lösen sich weder in Salzsäure noch in Alkalien; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

0,1490 g Substanz gaben 0,4519 CO₂ und 0,0920 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	82,87	82,71
H	6,62	6,90

Die Analyse zeigt, dass die *Verbindung* C₂₁H₂₀O₂ aus 2 Mol. Salicylaldehyd + 1 Mol. Dipropylketon unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist. Sie ist also dem an anderem Orte beschriebenen Biphenospiropyran¹⁹⁾ homolog, ob sie wirklich das Diäthylderivat desselben repräsentirt, werden weitere Untersuchungen zeigen.

Propyl(2)-äthyl(3)-phenopyryliumchlorid-Eisenchlorid-
doppelsalz

¹⁹⁾ H. D. und Heinrich Felser, Ueber Oxoniumsalze aus Dicumarketon und über Spiropyran. — A. a. O.

Das salzsaure Filtrat der Verbindung vom Schmelzpunkt 106° wird durch fractionirte Fällung mit Eisenchlorid auf das Eisenchloriddoppelsalz verarbeitet. Zuerst fällt eine geringe Menge Oel aus und daraus 5,2 g an festen Fractionen, einer Ausbeute von 30% entsprechend. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man gelbe, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 55° ; ein Theil scheidet sich in der Wärme als Oel aus und erstarrt beim Erkalten. Der Körper wurde im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

0,1664 g Substanz gaben 0,2529 CO_2 und 0,0642 H_2O .
 0,1042 g „ „ 0,1512 AgCl und 0,0212 Fe_2O_3 .

	Ber. für	Gef.
	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{OCl} \cdot \text{FeCl}_3$	
C	42,11	41,45
H	4,29	4,32
Cl	35,55	35,88
Fe	13,83	14,24

Wenn die essigsäure Lösung des Eisensalzes in viel Wasser gegossen wird, so scheiden sich farblose Nadelchen von *Propyl(2) äthyl(3) - phenopyranol*

aus. Dieselben schmelzen unscharf bei

$74-76^{\circ}$; sie sind geruchlos, wie auch das Eisensalz. Werden sie aber mit Petroläther ausgekocht, so bleibt ein Teig zurück, der nach Kaffee duftet. Durch Alkohol kann er in einen riechenden, leicht löslichen und einen nicht riechenden, schwer löslichen Bestandtheil getrennt werden; letzterer geht schliesslich durch Umlösen aus Benzol ebenfalls in das nach Kaffee riechende Harz über. Es scheint, dass das Pyranol infolge Oxydation durch die Luft diese Veränderung erleidet. Wir erinnern hier daran, dass wir aus dem Benzylxanthenol unter ähnlichen Umständen das Xanthon erhalten haben: die analoge Reaction würde hier zu 3-substituirten Cumarinen führen.

Acetophenon und Salicylaldehyd.

Das früher beschriebene aus Salicyliden-Acetophenon (Phenylcumarketon) erhaltene Eisendoppelsalz des Phenyl-(2)-phenopyryliums

entsteht in einer Ausbeute von über 70%, wenn man einen Theil Acetophenon und einen Theil Salicylaldehyd mit drei Theilen Alkohol versetzt und unter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet. Man versetzt mit einem grossen Ueberschuss von festem, wasserhaltigem Eisenchlorid, und es scheidet sich bald ein Krystallbrei aus, der nach 2 Stunden abgesaugt werden kann. Das Eisendoppelsalz ist viel beständiger als die oben beschriebenen. Die Präparate, die wir vor 2 Jahren dargestellt haben, sind heute verhältnissmässig wenig verändert. Noch beständiger sind die weiter unten beschriebenen Diphenylderivate. Dieses ist auf die Besetzung der Stellung 2 durch das Phenyl, welches weder die Oxydation, noch die Wasserabspaltung bei dem Carbinol ermöglicht, zurückzuführen.

Ueber die Zersetzung des Carbinols mit Natronlauge haben Decker und Felser a. a. O. berichtet. Es entsteht dabei Acetophenon und Salicylaldehyd; es ist zu vermuthen, dass sich intermediär das Phenylcumarketon gebildet hat.

Die Reaction ist höchst wahrscheinlich allgemein auf sämtliche Pyryliumderivate anwendbar.

Perkin und Robinson haben nachgewiesen, dass die krystallinische gelbe Abscheidung, die wir in einer

ätherischen Lösung von Phenyleumarketon nach Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten und als Chlorid des Phenylphenopyryliums angesprochen haben, noch ein sehr lose gebundenes Molekül Salzsäure mehr enthält. In wässriger Lösung entstehen die normalen Doppelsalze des Chlorids. Aus den Publicationen von Bülow ist zu ersehen, dass er ähnliche Verbindungen unter den Händen gehabt hat. Höchst wahrscheinlich kommt diesem „salzsauren Chlorid“ Formel I zu:

Für die Beurtheilung der Constitution derartiger Salze ist die Beobachtung von R. Scholl und Escales ausschlaggebend, wonach das Dimethylanilin ein krySTALLINISCHES Salz mit 2 Mol HCl giebt. (Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3134.)

Es handelt sich hier um Salze des sogen. „associirten“ Chlorwasserstoffs, und die Doppelsalze (II) leiten sich wahrscheinlich ebenfalls von dieser Formel ab. Der Grund, weshalb das Halogen hier so energisch seine Dreierwerthigkeit entwickelt, liegt darin, dass seine Hauptvalenz durch die schwache secundäre Valenz des vierwerthigen Sauerstoffs nur zum Theil abgesättigt wird. Es bleibt ihm alle Energie zur Bildung derartiger Chloride, Doppelsalze oder Hydrate (Formel III) übrig. Dadurch wird die grosse und so auffallende Beständigkeit der letzteren²⁰⁾ ebenfalls erklärt, die ja sogar in einer Anzahl von Fällen dazu geführt hat, dem Hydroxyl derselben irrthümlich einen Platz am Kohlenstoffskelett anzuweisen (sogen. Pyranolchloride von Bülow und Perkin).

²⁰⁾ Siehe weiter unten unter den 7-Oxy-Derivaten.

Es scheint mir auch aus diesen Betrachtungen hervorzugehen, dass die eine der beiden secundären Valenzen des Chlors basischer Natur ist, da sie durch einen Säurerest ersetzt werden kann. Wir hätten also Ammonium: ($\equiv N \pm$); Oxonium: ($=O \pm$); Thionium: ($=S \pm$); Jodonium: ($-J \pm$) und *Chloronium*: ($-Cl \pm$).

Desoxybenzoïn und Salicylaldehyd.

Diphenyl(2,3)-phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz.

5 g Desoxybenzoïn (1 Mol.) werden mittels Salzsäuregas in der Kälte mit 3,1 g Salicylaldehyd (1 Mol.) condensirt. Eine gelbbraune Lösung entsteht; nach einiger Zeit wird sie trübe; nach 24 Stunden wird wieder Salzsäuregas eingeleitet; nach 48 Stunden besteht die Masse aus einem dicken Syrup. Derselbe wird mit 80 ccm Salzsäure von 25% aufgekocht, vom ungelösten Oel abfiltrirt und die Lösung mit Eisenchlorid gefällt; ein dicker flockiger Niederschlag des Eisensalzes entsteht. Durch Schütteln wird er zusammengeballt; die Ausbeute beträgt 8,4 g = 68,5% der Theorie.

Das Eisendoppelsalz ist hellgelb, etwas heller als krystallisirte Pikrinsäure und bedeutend heller als das krystallwasserhaltige Eisenchlorid. Wir haben dieses Salz im Zustande grosser Reinheit in Händen gehabt und glauben hier die Farbe der reinen Verbindung beobachtet zu haben, während in anderen Fällen geringe Verunreinigungen die Präparate dunkler gefärbt haben können.

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 123—124° (corr.). Der Körper ist sehr beständig; an der Luft verändert er sich kaum;

in einem lose verschlossenen Behälter ist er nach Monaten noch vollkommen analysenrein, mit Wasser reagiert er erst nach und nach: das Salz wird bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt.

0,1700 g Substanz gaben 0,3255 CO₂ und 0,0456 H₂O.
 0,2478 g „ „ 0,2998 AgCl und 0,0408 Fe₂O₃.

	Ber. für	Gef.
	C ₂₁ H ₁₈ OCl ₂ .FeCl ₃	
C	52,40	52,22
H	3,14	3,00
Cl	29,49	29,91
Fe	11,64	11,53

Diphenyl(2,3)-phenopyranol

Das Carbinol wird dargestellt, indem man eine concentrirte, warme Eisessiglösung des Eisensalzes (1 g Eisensalz in 7 cem Eisessig) in die 70fache Menge Wasser unter Umschütteln eintropft. Die Base scheidet sich in farblosen Nadelchen aus; am nächsten Tag saugt man sie ab und trocknet auf Thon; der Schmelzpunkt liegt bei 121—122° (corr.). Aus 1 g Eisensalz werden 0,55 g Base erhalten, was eine Ausbeute von 91% ausmacht. In Wasser ist die Base so gut wie unlöslich; aus Eisessig lässt sie sich umkrystallisiren, jedoch nicht ohne bedeutende Verluste; man erhält so derbe Krystalle vom selben Schmelzpunkt. Die Verbrennung des im Exsiccator getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1502 g Substanz gaben 0,4623 CO₂ und 0,0726 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	83,97	84,04
H	5,37	5,41

Das Carbinol löst sich in Salzsäure leicht auf und giebt beim Versetzen mit Eisenchlorid reines Eisendoppelsalz. An der Luft ist es vollkommen beständig,

und die Präparate haben sich nach einem Jahre durchaus nicht verändert.

Mit Methyl- oder Aethylalkohol gekocht, geht das Carbinol in die entsprechenden *Aether* (Alkoholate) über. Es verhalten sich also die Phenopyranole genau so wie die Xanthenole und die Chinolanoole, bei welch' letzteren der eine von uns diese merkwürdige Reaction zuerst gefunden hat, welche sich für die Carbinole aller Oniumbasen bis jetzt als charakteristisch erwiesen hat.

Resorcylaldehyd und Acetophenon.

Gleich nachdem wir vor 2 Jahren festgestellt hatten, dass Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin unter Bildung von Phenylphenopyryliumsalzen reagirt, haben wir, um zu den Bülow'schen Farbstoffen zu gelangen, in denen wir 7-Oxyderivate des Phenopyryliums vermutheten, Phenylmagnesiumbromid auf den Methyläther des Umbelliferons (7-Oxycumarins) einwirken lassen. Aus dem Reactionsproduct, das in conc. Schwefelsäure stark fluorescirt, konnte das vorzüglich krystallisirende gelbe Eisendoppelsalz des Methoxyl(7)-phenyl(2)-phenopyryliums vom Schmelzp. 125° ohne Schwierigkeiten erhalten werden.

Mittels Bromwasserstoffsäure haben wir dann das Methoxyl verseift und gelangten zu einem Farbstoff, der in Allem mit dem von Bülow aus Resorcin und Benzoyl-acetaldehyd dargestellten übereinstimmte.

Der Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser, den Bülow in seinen Salzen meistens gefunden hatte, und die tiefere Farbe der freien Basen bestätigte nur unsere Vermuthungen, bezüglich der Constitution, da der eine von uns vorher bei den Phenolbetaïnen der Isochinolinreihe und der Chinolinreihe diese Erscheinungen kennen gelernt hatte.²¹⁾ Leider reichten die vorhandenen Präparatenmengen nicht aus, die Analysen auszuführen, und kurz

²¹⁾ Vergl.: Ueber Phenolbetaïne aus Papaverin, Decker und Dunant, diese Annalen 358, 297 unten.

darauf wurde die Arbeit für ein Jahr unterbrochen. Nach der Wiederaufnahme benutzten wir die bequemere Methode der Condensation von Resorcyaldehyd und Acetophenon, um diese Verbindungen darzustellen.

Phenyl(2)-oxy(7)-phenopyryliumchlorid.

1,4 g Resorcyaldehyd (1 Mol.) und 1,2 g Acetophenon (1 Mol.) werden in 5 ccm Eisessig gelöst und Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet. Nach Kurzem beginnt die Ausscheidung des bräunlich-orangefärbten Chlorids. Am nächsten Tage wird dasselbe abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Eisessig, dann mit Aether gewaschen, auf Thon gepresst und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Es enthält so 1 Mol. Wasser, wie die Analyse einer im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Probe zeigt:

0,1611 g Substanz gaben 0,3603 CO₂ und 0,0752 H₂O.
 0,0819 g „ „ 0,1689 Substanz: 0,0819 AgCl.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ O ₃ Cl	Gef.
C	61,11	61,00
H	5,13	5,22
Cl	11,88	11,98

Perkin und Robinson²²⁾ haben dem so gewonnenen Salz eine um 1 Mol. Wasser ärmere Zusammensetzung zugeschrieben. Bülow und Sicherer²³⁾ hatten ebenfalls die Formel C₁₅H₁₃O₃Cl gefunden. Sie haben das Salz aber nicht aus Wasser umkrystallisirt.

Eine andere Portion des rohen Reactionsproductes wird in einem U-Rohr im trockenen Salzsäurestrom

²²⁾ Transactions of the chemical Society, **92**, 1099 (1908).

²³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3889 [1901].

30 Minuten auf 140° erwärmt und gleich analysirt: es nimmt hierbei eine merklich tiefere Nuance an.

0,1365 g Substanz gaben 0,3393 CO_2 und 0,0506 H_2O .
 0,0886 g „ „ 0,0522 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$	Gef.
C	69,63	67,79
H	4,29	4,15
Cl	13,71	14,57

Die Analyse zeigt zu wenig C und zu viel Cl. Einen Schmelzpunkt hat das getrocknete Chlorid nicht; gegen 180° beginnt es sich zu verfärben und allmählich zu sintern; bei 250° ist es noch nicht dünnflüssig.

Das Chlorid löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz; in Wasser löst es sich mit bräunlich-gelber Farbe, bei Säurezusatz wird dieselbe rein gelb, bei Alkalizusatz roth; bei genauer Neutralisation der wässrigen Lösung mit Soda oder beim Versetzen mit Natriumacetat wird der rothe Farbstoff gefällt.

Pikrat. Die Mutterlauge des Chlorids wird mit 3%iger Salzsäure auf 100 ccm verdünnt, auf dem Wasserbade angewärmt, von einem in geringer Menge sich ausscheidenden Körper abfiltrirt und mit einer Lösung von Pikrinsäure in 50%igem Alkohol gefällt. Auf diese Weise erhält man bräunlich-gelbe Nadelchen des Pikrats, die man aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Bei 190° beginnen sie sich bei schnellem Erwärmen zu bräunen und allmählich zu sintern; bei 270° sind sie noch nicht vollkommen geschmolzen (Bülow giebt Schmelzp. $232-233^{\circ}$ an).

Das auf Thon gepresste Präparat verändert während 12stündigem Verweilen im Vacuum-Exsiccator sein Gewicht nicht, obgleich sich herausgestellt hat, dass dasselbe 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches erst durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° ausgetrieben wird.

Die Analyse des Pikrats wurde seiner Zeit in den

Berichten a. a. O. publicirt, sie stimmt genau auf die Formel $C_{15}H_{11}O_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$ und weicht von der um H_2O reicheren Formel um 2% im Kohlenstoff ab. Dadurch wird auch auf analytischem Wege nachgewiesen, dass das Molekül Wasser, das die Bülow'schen Salze enthalten und das zu ihrer Auffassung als secundäre „Pyranolsalze“ Veranlassung gegeben hat, sogenanntes Hydratwasser ist und diese Salze tertiäre Phenopyryliumsalze sind.

Die Ausbeute an Chlorid beträgt 0,63 g = 24% der Theorie

diejenige an Pikrat „ 1,6 g = 33% „ „

Es werden also bei dieser Synthese

zusammen erhalten

57% der Theorie

Eisenchloriddoppelsalz. Aequimolekulare Mengen Resorcyaldehyd und Acetophenon werden in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Bei Zusatz von festem Eisenchlorid fällt das Doppelsalz in einer Ausbeute von 60% der Theorie in Form tiefgelber Nadelchen aus. Das aus Eisessig umkrystallisirte Product schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 162—163° (corr.). Es enthält 1 Mol. Essigsäure, welche beim Trocknen im Vacuum-Exsiccator nicht entweicht.

0,1739 g Substanz gaben 0,2693 CO_2 und 0,0484 H_2O .

0,1162 g „ „ 0,1418 AgCl und 0,0201 Fe_2O_3 .

Ber. für

Gef.

$C_{15}H_{11}O_2Cl \cdot FeCl_3 + C_2H_4O_2$

C 42,43 42,23

H 3,14 3,11

Cl 29,50 30,17

Fe 11,65 12,11

Das Chlorid, sowie auch das Pikrat und besonders das Eisenchloriddoppelsalz verursachen im trocknen Zustand einen äusserst heftigen Niessreiz, letzteres sogar schon in essigsaurer Lösung.

Eine der nächsten Folgerungen der Auffindung der Phenopyryliumsalze und der Erkenntniss, dass die Salze

der Bülow'schen Farbstoffe (sogenannte Pyranol- und Anhydropyranolsalze) als 7-Oxyderivate des Phenopyryliums aufzufassen sind, ist die Möglichkeit den Salzen des *Phenacetein*, *Resacetein*, Gallacetein und Chinacetein u. s. w. Nencki's und des *Isobrasileins* und *Isohaemateins* Perkin's endgültig Formeln zu geben, die mit ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften in bester Uebereinstimmung sind und sie als Phenopyryliumsalze erscheinen lassen. Für die ersten haben die Arbeiten Bülow's, für die zweiten die umfassenden Untersuchungen Perkin's die vollständige Unterlage geliefert.

Resaceteinsalze

Gallaceteinsalze

Isobrasileinsalze

Isohaemateinsalze

Fluoresceinsalze

Coerulinsalze

Was liegt nun näher, als angesichts der grossen Aehnlichkeit in der Structur der Salze auch den freien Farb-

stoffen einen übereinstimmenden Bau zuzusprechen und sie sämtlich als Derivate der betaïnoiden Chromogenes

aufzufassen? Allein, wir würden uns hier auf das Gebiet der Hypothese begeben. Das chinoide

Chromogen O=, welches für Fluoresceïn und

Coeruleïn u. s. w. bis heute angenommen wird, und das von Bülow bereits für seine Farbstoffe in Vorschlag gebracht worden ist, kommt hier ebenfalls in Betracht und für Brasileïn und Haemateïn noch eine andere chinoide, jetzt von Perkin vertretene.

5. Versuche in der Naphtopyryliumreihe.

Der β -Naphtolaldehyd hat sich ebenso reactionsfähig erwiesen, wie der Salicylaldehyd, und es gelingt mit seiner Hülfe, ein Ringhomologes des Phenopyryliums, das Naphtopyrylium, aufzubauen. Die Salze dieser Reihe sind mit den Naphtochinoliniumsalzen isolog und mit den Xanthyliumsalzen isomer. Eine dritte isomere Reihe bilden die Salze des Biphenopyryliums²⁴⁾, die der eine von uns neuerdings in Gemeinschaft mit Heinrich Felser aus dem Biphenylmethyloid von Graebe und Schestakow dargestellt hat und über die nächstens berichtet werden soll. Folgende Formeln zeigen die gegenseitigen Beziehungen dieser Ringe.

β -Naphtopyrylium

Xanthylum

Biphenopyrylium

²⁴⁾ Während der Drucklegung dieses Aufsatzes erschienen in den Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3755.

β -Naphtochinolin

Acridin

Phenantridin

Acetophenon und β -Naphtolaldehyd.

Phenyl(2)-naphtopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz.

1 g β -Naphtolaldehyd (1 Mol.) wird in 5 ccm Alkohol gelöst, mit 0,7 g Acetophenon (1 Mol.) versetzt und unter Kühlung mit einer Kältemischung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Man kocht auf und fügt festes Eisenchlorid zu; nach Kurzem entsteht ein Krystallbrei des Eisensalzes. Nach 2 Stunden saugt man ab und erhält so 1,4 g des Eisensalzes = 54% Ausbeute. Aus der Mutterlauge scheiden sich in den nächsten 3 Tagen noch 0,45 g = 16% aus. Im Ganzen 70%.

Das Eisensalz bildet feine, dunkelgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 187,5° (corr.); da dieselben in Eisessig ausserordentlich schwer löslich sind, werden sie nicht umkrystallisirt, sondern nur damit ausgekocht. Der Körper ist vollkommen luftbeständig, durch die Einwirkung des Lichts färbt er sich etwas dunkler (orange-farbig). Nach 4 Monaten ist das Präparat stark nachgedunkelt.

I.	0,1718 g	Substanz	gaben	0,3188 CO ₂	und	0,0443 H ₂ O.
II.	0,1791 g	"	"	0,3266 CO ₂	und	0,0487 H ₂ O.
III.	0,1774 g	"	"	0,2230 AgCl	und	0,0318 Fe ₂ O ₃ .

	Ber. für $C_{19}H_{11}OCl.FeCl_3$	Gef. I	II
C	50,12	50,61	49,75
H	2,88	2,88	3,04
Cl	31,17	31,08	—
Fe	12,31	12,55	—

Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist gelb mit intensiver hellgrüner Fluorescenz. Auch die Acetonlösung fluorescirt; wird sie in Wasser gegossen, so findet nach einiger Zeit Ausscheidung des farblosen Carbinols statt.

Desoxybenzoïn und β -Naphtolaldehyd.

Diphenyl(2,3)-naphtopyryliumchlorid-Eisenchlorid-doppelsalz.

1 g β -Naphtolaldehyd und 1,14 g Desoxybenzoïn werden in 5 g Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet: beim Versetzen mit Eisenchlorid fällt ein Oel aus, welches nach einiger Zeit beim Reiben mit dem Glasstab fest wird. Nach 2 Stunden wird das reichlich ausgeschiedene Eisensalz abfiltrirt und so 0,95 g = 30% Ausbeute erhalten. Innerhalb 8 Tagen fallen noch 0,9 g aus, so dass im Ganzen 60% der Theorie gewonnen werden. Der Körper bildet feine, gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 205—206° (corr.); in Eisessig sind sie sehr schwer löslich, so dass wir uns auch hier begnügten, sie mit diesem Lösungsmittel auszukochen. Von Wasser werden sie nicht merkbar angegriffen, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0,1686 g Substanz gaben 0,3455 CO₂ und 0,0489 H₂O.
 0,1411 g „ „ 0,1520 AgCl und 0,0222 Fe₂O₃.
 Ber. für Gef.

	C ₂₅ H ₁₇ OCl.FeCl ₃	
C	56,50	55,89
H	3,23	3,24
Cl	26,71	26,64
Fe	10,55	11,01

Pikrat. Fällt man aus dem Eisensalz die farblose Carbinolbase aus, löst dieselbe in Alkohol und fällt mit Pikrinsäure, so erhält man zwei verschiedene Pikrate.

Das zuerst herauskommende bildet schwerlösliche dunkelgefärbte Krystalle vom Schmelzp. 118—120° und scheint 2 Mol. Pikrinsäure zu enthalten, das eine wahrscheinlich wie im Naphtalinpikrat gebunden.

0,2030 g Substanz gaben 18,8 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für	Gef.
	C ₃₁ H ₁₉ O ₈ N ₃ + C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	
N	10,66	10,89

Das zweite Pikrat giebt etwas kleinere Krystalle, die leicht durch das andere verunreinigt sind. Es sintert bei 145° unter Schwarzfärbung und schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 161°.

0,1161 g Substanz gaben 8,3 ccm Stickgas bei 18° und 67 mm Druck.

	Ber. für	Gef.
	C ₃₁ H ₁₉ O ₈ N ₃	
N	7,5	8,4

Natürlich wird man nach dieser Synthese aus β -Naphtolaldehyd mit Aldehyd und anderen Ketonen auch die Salze des einfachsten β -Naphtopyryliums und seine Homologen gewinnen können.

Der α -Naphtolaldehyd, welcher in letzter Zeit etwas zugänglicher geworden ist, wird nach der gleichen Synthese die ganze isomere α -Naphtopyryliumreihe geben, die dem α -Naphtochinolin isolog ist.